Untersuchungen

über die

quantitative Bestimmung des Antimons

als

Trisulfid und als Tetroxyd.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Eugen Dickert,

geprüfter Lehramtskandidat

aus **Zellingen** am Main.

Referent:

Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1910.

Würzburg 1910.

Buchdruckerei J. Meixner.

Untersuchungen

über die

quantitative Bestimmung des Antimons

als

Trisulfid und als Tetroxyd.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD
LAND.BAU
BIBL

Vorgelegt von

Eugen Dickert,

geprüfter Lehramtskandidat

aus **Zellingen** am Main.

Referent:

Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1910.

Würzburg 1910.

Buchdruckerei J. Meixner.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0025

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Untersuchungen wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann

für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung der Arbeit stets entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen; desgleichen dem Assistenten am genannten Laboratorium

Herrn Dr. Karl Daniel,

auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Kontrollmaterial 11

Experimenteller Teil 12

I. Kontrolluntersuchungen über die quantitative Bestimmung des Antimons als Sulfid nach Vortmann und Metzl sowie über das Verhalten von Antimonsulfidniederschlägen verschiedener Herkunft beim Erhitzen im Kohlensäurestrom 12

II. Über die quantitative Bestimmung des Antimons als Tetroxyd nach Bunsen 26

1. Direkte quantitative Überführung einer gegebenen Antimonmenge in Antimontetroxyd 27

2. Quantitative Überführung einer gegebenen Antimonmenge in Tetroxyd auf dem Umwege über das Sulfid 60

Zusammenfassung der Ergebnisse 70

Anhang 73

Eine in neuerer Zeit von H. Schieder*) im anorganisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München ausgeführte Arbeit beschäftigte sich im wesentlichen mit der Prüfung der für die Bestimmung des Antimons als Trisulfid von Vortmann und Metzl**) angegebenen Methode. Schieders Beobachtungen über das Verhalten der getrockneten Antimonsulfidniederschläge beim Erhitzen im Kohlensäurestrom stehen mit den von obengenannten Autoren gemachten Angaben in auffallendem Widerspruch. Wenn nun auch die Schieder'schen Ergebnisse, die durch eine ganze Reihe von sorgfältig angestellten Versuchen gestützt sind, kaum ernstlichen Anlaß bieten, an ihrer Richtigkeit zu zweifeln, so schien es doch im Interesse der endgültigen Entscheidung der Frage geboten, derselben nochmals näher zu treten. Da ferner, wie bereits Schieder feststellte, verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem dreiwertiges oder fünfwertiges Antimon bei den Fällungen zur Anwendung kommt, so stellte sich das Bedürfnis nach einer in ihren Ergebnissen von der Wertigkeit des Antimons unabhängigen Methode ein. Als solche konnte unter den gegebenen Umständen nur die von Bunsen***) herrührende, in neuerer Zeit von Brunck†), Rössing††) und Henz†††) empfohlene Bestimmungsmethode des Antimons als Tetroxyd in Betracht kommen. Jedoch bereits nach

*) Inaugural-Dissertation München 1908.
) Z. anal. Ch. **44., 525—530 (1905).
***) Ann. d. Ch. u. Pharm. **106.**, 3 (1858).
†) Z. anal. Ch. **34.**, 171 (1895).
††) Z. anal. Ch. **41.**, 9 (1902).
†††) Z. anorg. Ch. **37.**, 18 (1903).

Ausführung einiger weniger Bestimmungen nach dieser Methode mußte ich die Erfahrung machen, daß die bisher vorliegenden Vorschriften zur quantitativen Überführung einer gegebenen Antimon-Menge in Tetroxyd nicht genügen, sondern daß die Bedingungen hiezu noch einer genaueren Feststellung bedürfen.

Kontrollmaterial.

Als Kontrollmaterial benutzte ich die gleichen Präparate, wie sie Schieder bei seinen Untersuchungen verwendete:

1. Antimonoxyd (garantiert rein) von E. Merck in Darmstadt mit 0.65% Verunreinigungen*) (Wasser: 0,55%, Chlor: 0,08%, Eisen: 0,02%).

2. Metallisches Antimon (Antimon „Kahlbaum") arsenfrei, mit nur ganz minimalen Spuren von Eisen.

*) Bei den in vorliegender Arbeit angegebenen Antimonoxyd-Einwagen sind diese Verunreinigungen bereits in Abzug gebracht.

Experimenteller Teil.

I.

Kontrolluntersuchungen über die quantitative Bestimmung des Antimons als Sulfid nach Vortmann und Metzl sowie über das Verhalten von Antimonsulfidniederschlägen verschiedener Herkunft beim Erhitzen im Kohlensäurestrom.

Unter anderem hatte die oben zitierte Schieder'sche Untersuchung über die Bestimmung des Antimons nach Vortmann und Metzl gezeigt, daß aus Lösungen, die nur dreiwertiges Antimon enthielten, unter Einhaltung gewisser Bedingungen durch Schwefelwasserstoff schwarzes Sulfid gefällt wird, das, bei 100—110 Grad getrocknet, trotz eines durchschnittlichen Chlorgehaltes von 0,3% mit dem theoretisch berechneten Werte übereinstimmt, statt einen Überschuß von ca. 0,15% zu ergeben, der sich aus dem Ersatz eines Schwefelatoms gegen zwei Chloratome berechnet.

Eine Erklärung dieser immerhin mit den stöchiometrischen Forderungen in Widerspruch stehenden Erscheinung wußte Schieder nicht zu geben. Da ich, um mich mit der Abscheidung des Antimons als Sulfid vertraut zu machen, ohnehin eine Anzahl von Fällungen auszuführen beabsichtigte, benützte ich diese Gelegenheit, um womöglich Material zur Aufklärung des erwähnten Widerspruches zu gewinnen. Gleichzeitig schien es mir geboten, als Ergänzung der Schieder'schen Arbeit noch eine Reihe von

Fällungen des fünfwertigen Antimons auszuführen, die nach den bisher vorliegenden Analysen durchweg zu hohe Resultate liefern.

Fällungen nach Vortmann und Metzl.

Ausgangsmaterial: Antimonoxyd gelöst in Salzsäure.

Konstant blieb: Antimon-Konzentration: $^1/_{10}$ normal;
Salzsäure-Konzentration: zweifach normal;
Fällungsvolumen: 100 ccm;
Fällungstemperatur: 100°;
Einleitungsdauer: ca. $^1/_2$ Stunde;
Filtration nach erfolgter Abkühlung auf Zimmertemperatur;
Trocknen bei 105—110°.

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid		Differenz	
		berechnet	gefunden	mg	%
1	0.4780 g	0.5576 g	0.5575 g	— 0.1	— 0.01
2	0.4808 „	0.5609 „	0.5610 „	+ 0.1	+ 0.01
3	0.4829 „	0.5633 „	0.5636 „	+ 0.3	+ 0.05
4	0.4774 „	0.5569 „	0.5568 „	— 0.1	— 0.01
5	0.4789 „	0.5587 „	0.5586 „	— 0.1	— 0.01
6	0.4821 „	0.5624 „	0.5632 „	+ 0.8	+ 0.14
7	0.4800 „	0.5600 „	0.5599 „	— 0.1	— 0.01
8	0.4809 „	0.5610 „	0.5612 „	+ 0.2	+ 0.03
9	0.4787 „	0.5584 „	0.5592 „	+ 0.8	+ 0.14
10	0.4783 „	0.5580 „	0.5586 „	+ 0.6	+ 0.10
11	0.4784 „	0.5581 „	0.5580 „	— 0.1	— 0.01
12	0.4802 „	0.5602 „	0.5609 „	+ 0.7	+ 0.12
13	0.4780 „	0.5576 „	0.5584 „	+ 0.8	+ 0.14
14	0.4776 „	0.5572 „	0.5574 „	+ 0.2	+ 0.03
15	0.4795 „	0.5594 „	0.5594 „	0	0
16	0.4771 „	0.5566 „	0.5569 „	+ 0.3	+ 0.05
17	0.4774 „	0.5569 „	0.5572 „	+ 0.3	+ 0.05
18	0.4787 „	0.5584 „	0.5590 „	+ 0.6	+ 0.10

Wenn wir die aus der Tabelle ersichtlichen Differenzen näher betrachten, so ist eine Tendenz zur Überschreitung der berechneten Werte unverkennbar. Es würde dies auch mit der von Schieder gemachten Feststellung, daß der Niederschlag durchschnittlich 0.3 % Chlor enthält, in Einklang stehen. Nehmen wir als einfachsten und wohl auch wahrscheinlichsten Fall an, daß dieser Chlorgehalt substituierend für Schwefel fungiert, auf je 32 Teile des letzteren also 2×35.5 Teile Chlor ins Molekül eintreten. Von diesen beteiligen sich dann $71 - 32 = 39$ Teile an der Gewichtserhöhung des Niederschlags. Es müßten also von 1.7 mg Chlor (0.3 %), die in 560 mg Antimontrisulfid enthalten wären, $1.7 \times \frac{39}{71} = 0.9$ mg als Gewichtsüberschuß zum Ausdruck kommen. Von den oben angeführten 18 Analysen erreichen nun 6 nahezu diesen Wert, womit die von Schieder betonte Übereinstimmung der Resultate mit den theoretischen Werten als nicht zutreffend erwiesen sein dürfte*). Wenn ein Teil der Versuche zu niedrige Resultate lieferte, so ist jedenfalls bemerkenswert, daß die negativen Differenzen 0.1 mg überhaupt nicht übersteigen, die Tendenz zu Gewichtsüberschüssen sich also, wie bereits bemerkt, deutlich zu erkennen gibt. Daß Verluste übrigens bei Anwendung der Methode nach Vortmann und Metzl unter Umständen leicht eintreten können, bemerkte ich bei Ausführung meiner

*) Wie sich übrigens noch nachträglich feststellen ließ, übersah Schieder seiner Zeit bei seinen Versuchen den Chlorgehalt des Antimonoxyds in Abzug zu bringen. Die von ihm angewandten Antimonoxyd-Mengen sind daher tatsächlich um 0.5 mg zu hoch, die berechneten Trisulfid-Mengen um 0.6 mg. Berücksichtigen wir diese Korrektion, so sind die bei seinen Analysen No. 8 bis 15 angegebenen Differenzen entsprechend zu erhöhen, und zwar No. 8 und 9 um 0.3 mg, die übrigen um 0.6 mg. Es ergeben sich infolgedessen fast durchweg Gewichtsüberschüsse, die dem infolge des Chlorgehaltes zu erwartenden zum Teil sehr nahe kommen, so daß tatsächlich kein Grund besteht, von der Fällung nach Vortmann und Metzl zu behaupten, sie liefere richtige Resultate. In Wirklichkeit sind dieselben, wie bereits bemerkt, fast durchgängig zu hoch.

ersten Versuche. Ich erhielt bei denselben regelmäßig um ca. 1 bis 1.5 mg zu niedrige Trisulfid-Gewichte. Bei genauerer Untersuchung der Filtrate fanden sich in denselben noch scheinbar ganz geringe Spuren*) des Niederschlags, die denselben einen kaum merklichen purpurroten Schimmer verliehen. In zwei Filtraten wurden diese Mengen bestimmt und es ergab sich dann 0.5 bezw. 0.7 mg Trisulfid. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß bei einem Teil der obigen Versuche Verluste dieser Art eingetreten sein könnten, wodurch sich dann auch die niedrigen Resultate ungezwungen erklären ließen.

Die bei Versuch No. 17 und 18 gewonnenen Sulfid-Niederschläge wurden nun auch auf ihr Verhalten beim successiven Erhitzen im Kohlensäurestrom bis auf 300 Grad näher untersucht. Ich verwendete dazu wie Schieder Siebröhrchen mit einem am Stopfen axial angebrachten Ableitungsrohr. Das Erhitzen wurde in dem von Schieder (l. c. p. 17) beschriebenen und abgebildeten Öfchen vorgenommen. Die zum Durchleiten verwendete Kohlensäure wurde durch Überleiten über erhitzte Kupferstopfen von Sauerstoff befreit und sodann getrocknet. Nach Beendigung jeden Versuchs wurde die Kohlensäure bis zum vollständigen Erkalten durch das Röhrchen geleitet und hierauf durch getrocknete Luft ersetzt.

Aus nachfolgenden Versuchen geht hervor, wie auch Schieder festgestellt hat, daß das Erhitzen der Niederschläge auf höhere Temperatur, wie es von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht wurde, stets mit Verlusten verbunden ist. Daß dies Vortmann und Metzl entgangen war, ist bei der Konstruktion ihres Erhitzungsofens leicht verständlich.

*) Auch Henz [Z. anorg. Ch. **37.**, 18 (1903)] erwähnt das Auftreten von Trübungen im Filtrat.

No. 17.

Ausgangsprodukt: Sb_2S_3 (schwarz) : 0.5572 g.

Erhitzungsdauer	Antimontrisulfid gefunden	Differenz in mg	Bemerkungen
1 Stunde bei 150 °	0.5572 g	konstant	
1 „ „ 180 °	0.5571 „	— 0.1	Feiner weißer Beschlag.
1 „ „ 200 °	0.5571 „	0	„ „ „
1 „ „ 220 °	0.5569 „	— 0.2	„ „ „
1 „ „ 250 °	0.5562 „	— 0.7	Starker Beschlag.
1 „ „ 250 °	0.5559 „	— 0.3	„ „
1 „ „ 280 °	0.5554 „	— 0.5	„ „
1 „ „ 280 °	0.5553 „	— 0.1	„ „
1 „ „ 300 °	0.5548 „	— 0.5	„ „
1 „ „ 300 °	0.5544 „	— 0.4	„ „
1 „ „ 300 °	0.5542 „	— 0.2	„ „
11 Stunden		— 3.0	

No. 18.

Ausgangsprodukt: Sb_2S_3 (schwarz) : 0.5590 g.

Erhitzungsdauer	Antimontrisulfid gefunden	Differenz in mg	Bemerkungen
1 Stunde bei 150 °	0.5590 g	konstant	
1 „ „ 180 °	0.5590 „	„	Feiner Beschlag.
1 „ „ 200 °	0.5590 „	„	„ „
1 „ „ 220 °	0.5587 „	— 0.3	Stärkerer „
1 „ „ 250 °	0.5578 „	— 0.9	Starker „
1 „ „ 250 °	0.5575 „	— 0.3	„ „
1 „ „ 280 °	0.5568 „	— 0.7	„ „
1 „ „ 280 °	0.5566 „	— 0.2	„ „
1 „ „ 300 °	0.5560 „	— 0.6	„ „
1 „ „ 300 °	0.5554 „	— 0.6	„ „
1 „ „ 300 °	0.5551 „	— 0.3	„ „
11 Stunden		— 3.9	

Ausgangsmaterial: Metallisches Antimon (ca. 0.4 g), oxydiert mit 5 ccm Salpetersäure*), bis die roten Dämpfe verschwunden waren; nach Vertreiben der Salpetersäure das Pentoxyd in Salzsäure gelöst.

Konstant blieb: Antimon-Konzentration: $^1/_{10}$ normal (bezogen auf dreiwertiges Antimon);
Salzsäure-Konzentration: zweif. normal;
Fällungsvolumen: 100 ccm;
Fällungstemperatur: 100 °**);
Einleitungsdauer: ca. $^1/_2$ Stunde;
Filtration nach erfolgter Abkühlung auf Zimmertemperatur;
Trocknen bei 105—110 °.

Die Fällung wurde im Wesentlichen genau so ausgeführt wie bei der vorhergehenden Versuchsserie. Zu beachten ist hiebei nur, daß fünfwertiges Antimon leichter als dreiwertiges durch Verdünnung der sauren Lösung mit Wasser als Oxychlorid gefällt wird. Es ist daher zu vermeiden, die salzsaure Antimon-Lösung sofort mit Wasser bis auf 100 ccm zu verdünnen, da sich in diesem Falle basisches Salz ausscheiden würde, das weder durch Erwärmen noch durch Zusatz größerer Salzsäuremengen in Lösung gebracht werden könnte. Es empfiehlt sich vielmehr zunächst bis etwa 70 ccm aufzufüllen, dann nahezu zum Siedepunkt zu erhitzen, Schwefelwasserstoff einzuleiten und dann erst bis 100 ccm mit heißem Wasser aufzufüllen.

---

*) s. = 1.4.

**) Da sich nach meinen Erfahrungen die Umwandlung des roten Antimonsulfids in die schwarze Modifikation erst zwischen 95 bis 100 Grad (am raschesten bei 100 Grad) vollzieht, so empfiehlt sich, um unnötigen Zeitaufwand zu vermeiden, die Kontrolle der Temperatur mittels eines Thermometers; auch zeichnen sich die bei 100 Grad gefällten Niederschläge durch feinere krystallinische Beschaffenheit aus im Gegensatz zu den unter 100 Grad gefällten, etwas voluminöseren Niederschlägen.

Die Umwandlung in schwarzes Sulfid erfolgte unter denselben Umständen wie bei den vorhergehenden Versuchen; nur trat gleich zu Beginn des Einleitens infolge der reduzierenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Pentachlorid starke Schwefelausscheidung ein. Infolgedessen erwies es sich als nützlich, den Schwefel statt mit heißem Alkohol, wie es sonst geschah, nach Thieles*) Vorschlag successive mit Alkohol, schwefelkohlenstoffhaltigem Alkohol, dann Schwefelkohlenstoff und nochmals Alkohol herauszulösen.

No.	Antimonmetall angewandt	Antimontrisulfid		Differenz	
		berechnet	gefunden	mg	%
19	0.4017 g	0.5623 g	0.5642 „	+ 1.9	+ 0.33
20	0.4014 „	0.5619 „	0.5645 „	+ 2.6	+ 0.46
21	0.4012 „	0.5616 „	0.5640 „	+ 2.4	+ 0.42
22	0.4002 „	0.5602 „	0.5626 „	+ 2.4	+ 0.42
23	0.4019 „	0.5626 „	0.5659 „	+ 3.3	+ 0.58
24	0.4002 „	0.5602 „	0.5623 „	+ 2.1	+ 0.37
25	0.4014 „	0.5619 „	0.5639 „	+ 2.0	+ 0.35
26	0.4019 „	0.5626 „	0.5646 „	+ 2.0	+ 0.35
27	0.4005 „	0.5607 „	0.5632 „	+ 2.5	+ 0.44
28	0.4004 „	0.5605 „	0.5642 „	+ 3.7	+ 0.66
29	0.4026 „	0.5636 „	0.5662 „	+ 2.6	+ 0.46
30	0.4017 „	0.5623 „	0.5642 „	+ 1.9	+ 0.33
31	0.4005 „	0.5607 „	0.5629 „	+ 2.2	+ 0.39
32	0.4010 „	0.5614 „	0.5632 „	+ 1.8	+ 0.32

*) Z. anal. Ch. **30.**, 479 (1891): „Das Waschen mit Schwefelkohlenstoff wird erheblich erleichtert, wenn man auf den Alkohol nicht sofort reinen Schwefelkohlenstoff folgen läßt, sondern vor dem letzteren ein Gemenge beider Flüssigkeiten aufgießt. In diesem Fall bleibt der Niederschlag an dem Filter haften, während er bei sofortigem Aufgießen von reinem Schwefelkohlenstoff infolge des großen spezifischen Gewichts desselben sich leicht in Stücken vom Filter losreißt, welche in der Flüssigkeit herumschwimmen und nur schwer von ihr durchdrungen werden".

Die Resultate sind durchgängig höher als jene unter Anwendung von Antimonoxyd als Ausgangsmaterial. Es rührt dies wohl aus einer Beimengung von Pentasulfid her infolge unvollständiger Reduktion des fünfwertigen Antimons; möglicherweise ist an dem Gewichtsüberschuß auch ein höherer Chlorgehalt des Sulfids beteiligt.

Die bei Versuch No. 29 und 30 gewonnenen Sulfid-Niederschläge wurden gleichfalls auf ihr Verhalten beim successiven Erhitzen im Kohlensäurestrom bis 300° untersucht.

No. 29.

Ausgangsprodukt: Sb_2S_3 (schwarz) 0.5662 g.

Erhitzungsdauer	Antimontrisulfid gefunden	Differenz in mg	Bemerkungen
1 Stunde bei 150°	0.5656 g	— 0.6	Starker weißer Beschlag.
½ „ „ 150°	0.5656 „	0	
1 „ „ 180°	0.5650 „	— 0.6	
½ „ „ 180°	0.5648 „	— 0.2	
1 „ „ 200°	0.5639 „	— 0.9	
½ „ „ 200°	0.5636 „	— 0.3	
1 „ „ 220°	0.5623 „	— 1.3	
½ „ „ 220°	0.5621 „	— 0.2	
1 „ „ 250°	0.5606 „	— 1.5	
½ „ „ 250°	0.5602 „	— 0.4	
1 „ „ 280°	0.5595 „	— 0.7	
½ „ „ 280°	0.5595 „	0	
1 „ „ 300°	0.5589 „	— 0.6	
½ „ „ 300°	0.5587 „	— 0.2	
10½ Stunden		— 7.5	

No. 30.

Ausgangsprodukt: Sb_2S_3 (schwarz): 0.5642 g.

Erhitzungsdauer	Antimon-trisulfid gefunden	Differenz in mg	Bemerkungen
1 Stunde bei 150°	0.5633 g	— 0.9	Starker Beschlag.
½ „ „ 150°	0.5630 „	— 0.3	
1 „ „ 180°	0.5622 „	— 0.8	
½ „ „ 180°	0.5619 „	— 0.3	
1 „ „ 200°	0.5614 „	— 0.5	
½ „ „ 200°	0.5614 „	0	
1 „ „ 220°	0.5607 „	— 0.7	
½ „ „ 220°	0.5604 „	— 0.3	
1 „ „ 250°	0.5593 „	— 1.1	
½ „ „ 250°	0.5591 „	— 0.2	
1 „ „ 280°	0.5586 „	— 0.5	
½ „ „ 280°	0.5585 „	— 0.1	
1 „ „ 300°	0.5581 „	— 0.4	
½ „ „ 300°	0.5580 „	— 0.1	
10½ Stunden		— 6.2	

Aus diesen beiden Tabellen geht hervor, daß beim Erhitzen des aus fünfwertigem Antimon gewonnenen schwarzen Sulfids unter sonst gleichen Bedingungen größere Verluste eintreten. Es erklärt sich dies wohl daraus, daß das beigemengte Pentasulfid in Trisulfid und Schwefel zerfällt, möglicherweise auch, daß infolge eines höheren Chlorgehaltes eine größere Menge Antimontrichlorid entweicht.

Ausgangsmaterial: Antimonoxyd (ca. 0.48 g), oxydiert mit 5 ccm Salpetersäure (s. = 1.40), bis die roten Dämpfe verschwunden waren; das Pentoxyd nach Vertreiben der Salpetersäure in Salzsäure gelöst.

Konstant blieb: Antimon-Konzentration: $^1/_{10}$ normal (bezogen auf dreiwertiges Antimon);
Salzsäure-Konzentration: zweifach normal;
Fällungsvolumen: 100 ccm;
Fällungstemperatur: 100°;
Einleitungsdauer: ca. $^1/_2$ Stunde;
Filtration nach erfolgter Abkühlung auf Zimmertemperatur;
Trocknen bei 105—110°.

Die Fällung wurde genau ausgeführt wie bei den Versuchen No. 19 bis 32.

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid		Differenz	
		berechnet	gefunden	mg	%
33	0.4789 g	0.5587 g	0.5617 g	+ 3.0	+ 0.53
34	0.4771 „	0.5566 „	0.5595 „	+ 2.9	+ 0.52
35	0.4781 „	0.5577 „	0.5616 „	+ 3.9	+ 0.69
36	0.4775 „	0.5570 „	0.5604 „	+ 3.4	+ 0.61
37	0.4780 „	0.5576 „	0.5604 „	+ 2.8	+ 0.50
38	0.4770 „	0.5565 „	0.5593 „	+ 2.8	+ 0.50
39	0.4792 „	0.5590 „	0.5625 „	+ 3.5	+ 0.62
40	0.4784 „	0.5581 „	0.5611 „	+ 3.0	+ 0.53

Salzsäurekonzentration 2.5 fach normal.
Fällung wie bei den Versuchen No. 33 bis 40.

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid		Differenz	
		berechnet	gefunden	mg	%
41	0.4769 g	0.5563 g	0.5586 g	+ 2.3	+ 0.41
42	0.4811 „	0.5612 „	0.5645 „	+ 3.3	+ 0.58
43	0.4771 „	0.5566 „	0.5595 „	+ 2.9	+ 0.52
44	0.4789 „	0.5587 „	0.5612 „	+ 2.5	+ 0.44

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, sind auch hier die Resultate durchweg beträchtlich höher als bei Fällung von dreiwertigem Antimon. Es ist also gleichgiltig, von welchem Material — Antimonoxyd oder Antimonmetall — man ausgeht; in beiden Fällen bekommt man durch vorhergegangene Oxydation zu hohe Resultate.

Bei den Versuchen No. 41 bis 44 wurden die Fällungen bei $2^1/_2$fach normaler Salzsäurekonzentration ausgeführt. Besondere Abweichungen konnten hiebei nicht beobachtet werden. Auch die Resultate waren dieselben wie bei Anwendung von zweifach normaler Säure.

Außer den oben angeführten Versuchen machte ich noch eine Reihe Fällungen nach Henz*) und möchte bei dieser Gelegenheit einige Erfahrungen, die ich bei denselben sammelte, mitteilen.

Henz fällt bekanntlich rotes Sulfid, indem er in die kalte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet und während des Einleitens langsam zum Sieden erwärmt. Dieses Verfahren bringt mehrere Vorteile mit sich, die es angezeigt erscheinen lassen, dasselbe auch bei der Herstellung der schwarzen Sulfid-Modifikation anzuwenden. Als Vorzüge erwähne ich, daß das Antrocknen der Sulfid-Partikelchen an den Gefäßwänden im und oberhalb des Flüssigkeitsniveaus wegfällt. Dadurch, daß ferner während der ersten Periode des Einleitens, also vor Erreichung der Siedetemperatur, nur wenig Flüssigkeit verdampft, wird das lästige Nachfüllen von heißem Wasser auf ein Mindestmaß eingeschränkt. Da durch besondere, von mir angestellte Versuche (s. Anhang No. 9 und 10) gezeigt werden wird, daß das Erhitzen salzsaurer Antimon-Lösungen unter Umständen mit nicht unbeträchtlichen Verlusten verbunden sein kann, so ist es selbstverständlich nur erwünscht, wenn

*) Z. anorg. Ch. **37.**, 9 (1903).

die Dauer des Kochens der Flüssigkeit tunlichst eingeschränkt werden kann, wie dies beim Verfahren nach Henz möglich ist.

Was die Eigenschaft des nach Henz gefällten roten Niederschlags selbst betrifft, so kann ich dem günstigen Urteil, das Henz darüber abgab, indem er ihn als „einen der schönsten Niederschläge, den die analytische Chemie kennt", bezeichnet, nicht beipflichten, wenigstens soweit es sich um die Fällung von fünfwertigem Antimon handelt. Die von mir erhaltenen Niederschläge waren, wohl infolge des reichlich ausgeschiedenen Schwefels, von schlammiger Beschaffenheit, filtrierten äußerst langsam, ließen sich mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff nur schwer auswaschen und auch das Trocknen im Thermostaten war sehr zeitraubend; sie stehen also in jeder Beziehung den scharzen Sulfiden nach.

Zwei solche nach Henz gefällte rote Sulfid-Niederschläge, zu deren Herstellung Antimon-Metall als Ausgangsmaterial diente, zeigten beim Erhitzen im Kohlensäurestrom folgendes Verhalten:

Ausgangsmaterial: Antimonmetall mit Salpetersäure oxydiert, das Pentoxyd nach Vertreiben der Salpetersäure in Salzsäure gelöst.

Konstant blieb: Antimon-Konzentration: $^1/_{10}$ normal (bezogen auf dreiwertiges Antimon);
Salzsäure-Konzentration: zweifach normal;
Fällungsvolumen: 100 ccm;
Fällungstemperatur: von Zimmertemperatur bis zum Sieden und wieder Erkalten;
Trocknen bei 105—110 °.

No. 45.

Metallisches Antimon angewandt: 0.4008 g; Trisulfid berechnet: 0.5611 g.

Erhitzungsdauer	Antimon-trisulfid gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5611 g Sb_2S_3 in mg	Bemerkungen
3 Stunden bei 110°	0.5912 g		+ 30.1	
1 „ „ 110°	0.5882 „	— 3.0	+ 27.1	
Nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol:		— 32.0		
$2^1/_2$ Stunden bei 150°	0.5562 „		— 4.9	Gelber Rauch u. Beschlag.
Nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol:		— 0.4		
1 Stunde bei 180°	0.5558 „		— 5.3	Weisser Rauch u. Beschlag.
1 „ „ 200°	0.5552 „	— 0.6	— 5.9	Niederschlagwird
1 „ „ 220°	0.5544 „	— 0.8	— 6.7	schwarz bei 180°.
1 „ „ 250°	0.5533 „	— 1.1	— 7.8	
1 „ „ 250°	0.5530 „	— 0.3	— 8.1	
1 „ „ 280°	0.5525 „	— 0.5	— 8.6	
1 „ „ 300°	0.5521 „	— 0.4	— 9.0	
$^1/_2$ „ „ 300°	0.5520 „	— 0.1	— 9.1	

No. 46.

Metallisches Antimon angewandt: 0.4005 g; Trisulfid berechnet 0.5607 g.

Erhitzungsdauer	Antimon-trisulfid gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5607 g Sb_2S_3 in mg	Bemerkungen
3 Stunden bei 110°	0.5892 g		+ 28.5	
1 „ „ 110°	0.5861 „	— 3.1	+ 25.4	
Nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol:		— 30.9		
$2^1/_2$ Stunden bei 150°	0.5552 „		— 5.5	Gelber Rauch u. Beschlag.
Nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol:		— 0.5		
1 Stunde bei 180°	0.5547 „		— 6.0	Weisser Rauch u. Beschlag.
1 „ „ 200°	0.5540 „	— 0.7	— 6.7	Niederschlag
1 „ „ 220°	0.5538 „	— 0.2	— 6.9	schwärzt sich bei
1 „ „ 250°	0.5526 „	— 1.2	— 8.1	180°.
1 „ „ 250°	0.5526 „	0	— 8.1	
1 „ „ 280°	0.5523 „	— 0.3	— 8.4	
1 „ „ 300°	0.5516 „	— 0.7	— 9.1	
$^1/_2$ „ „ 300°	0.5514 „	— 0.2	— 9.3	

Die Verluste beim Erhitzen sind also, wie vorauszusehen war, beträchtlichere als dies bei den schwarzen Sulfiden der Fall war.

Das Ergebnis des ersten Teils dieser Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß auch die Fällung dreiwertigen Antimons durch Schwefelwasserstoff nicht zu Resultaten führt, die mit den theoretisch berechneten übereinstimmen; die Überschüsse sind jedoch nur gering und erreichen im Maximum + 0.8 mg (+ 0.14 %). Die Fällung fünfwertigen Antimons ergab, wie auch bereits Schieder feststellte, bedeutend höhere Antimonsulfid-Gewichte (bis zu + 3.9 mg = + 0.69 %). Die Prüfung der erhaltenen Sulfid-Niederschläge auf ihr Verhalten beim Erhitzen im Kohlensäurestrom führte auch bei einer Ausdehnung der Versuche auf Temperaturen von 300 Grad zur Bestätigung der Schieder'schen Beobachtungen.

II.

Über die quantitative Bestimmung des Antimons als Tetroxyd nach Bunsen.

Wie aus den Ergebnissen des ersten Abschnittes dieser Arbeit ersichtlich, gelingt es nur dann, ein mit dem berechneten annähernd übereinstimmendes Trisulfid-Gewicht zu erhalten, wenn das Antimon auch ursprünglich in dreiwertiger Form vorhanden war; lag fünfwertiges Antimon vor, so fielen die Sulfid-Gewichte durchweg beträchtlich zu hoch aus, offenbar infolge Mitfallens von Pentasulfid, da die Reduktion der fünfwertigen Form zur dreiwertigen nur unvollständig gelingt. Da auch andere Reduktionsmittel, wie phosphorige Säure und Eisenchlorür etc. zu keinen besseren Zahlen führen, wie aus den Schieder'schen nach dieser Richtung vorgenommenen Versuchen hervorgeht, so ist man also wenigstens immer dann, wenn man, wie meist, nicht sicher ist, daß nur dreiwertiges Antimon vorliegt, gezwungen, auf die Bestimmung des Antimons als Sulfid überhaupt zu verzichten und sich einer anderen Bestimmungsmethode zu bedienen. Als solche kommt zur Zeit, abgesehen von der elektrolytischen Abscheidung, nur die Bestimmung als Antimontetroxyd in Betracht. Bekanntlich ist dieses von Bunsen ursprünglich empfohlene*), später aber von ihm wieder verlassene**)Verfahren in neuerer Zeit wieder in Aufnahme gekommen, nachdem Brunck***), Rössing†) und Henz††) durch genauere Festlegung einiger wesentlicher Arbeitsbedingungen den Nachweis erbrachten, daß die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd tatsächlich brauchbare Resultate zu liefern imstande ist. Um mich

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. **106**., 3 (1858).
) Ann. d. Ch. u. Pharm. **192., 316 (1878).
***) Z. anal. Ch. **34**., 171 (1895).
†) Z. anal. Ch. **41**., 9 (1902).
††) Z. anorg. Ch. **37**., 18 (1903).

aber selbst von der Anwendbarkeit dieser Methode zu überzeugen und insbesondere um festzustellen, innerhalb welchen Spielraumes die Fehler variieren und nach welcher Seite hin sie fallen, führte ich unter Anwendung beider oben erwähnter Ausgangsmaterialien zunächst je eine Reihe derartiger Bestimmungen aus. Eine solche Voruntersuchung schien aus dem Grunde geboten, da sie den einfacheren Fall darstellt, an dem die Erfahrungen für die Bewältigung der komplizierteren Aufgabe, nämlich die Überführung einer gegebenen Antimon-Menge auf dem Umweg über das Sulfid in Tetroxyd erst gewonnen werden sollten.

1. Direkte quantitative Überführung einer gegebenen Antimonmenge in Antimontetroxyd.

Nachdem W. P. Dexter*) durch Überführung des Antimons in Tetroxyd bereits 1857 in Bunsens Laboratorium eine Atomgewichtsbestimmung des Antimons ausgeführt hatte, und dieselbe Methode im folgenden Jahre von Bunsen**) selbst zur quantitativen Bestimmung des Antimons empfohlen, später***) aber als zu diesem Zweck vollständig ungeeignet bezeichnet worden war, lenkte in neuerer Zeit Brunck†) die Aufmerksamkeit wieder auf diese Bestimmungsmethode und bezeichnet sie mit den übrigen Methoden zur Bestimmung des Antimons als gleichwertig.

Da die Umwandlung des Metalls in Antimontetroxyd tatsächlich den einfachsten Fall für die Beurteilung der Methode darstellt, so beschäftigte ich mich zunächst nur mit diesem unter Anlehnung an die Vorschriften Bruncks.

---

*) Pogg. Ann. **100.**, 563—578 (1857).
) Lieb. Ann. **106., 7 (1858).
***) Lieb. Ann. **192.**, 317 (1878).
†) Z. anal. Ch. **34.**, 171—174 (1895).

Brunck (l. c.) schreibt darüber:

„Chemisch reines Antimon, erhalten durch Reduktion von reinstem antimonsaurem Kali mit Cyankali, wurde in einem Porzellantiegel abgewogen und mit Salpetersäure oxydiert, wobei der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt war. Nachdem letzteres abgespült war, wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand zuerst gelinde, dann bis zur Rotglut bei unbedecktem Tiegel erhitzt, bis Gewichtskonstanz eintrat. Das Gewicht des Tiegelinhalts entsprach dann genau dem für das angewandte Antimon aus der Formel Sb_2O_4 berechneten. Der Tiegel wurde hierauf mehrere Stunden lang unbedeckt bei heller Rotglühhitze gehalten, ohne daß die geringste Gewichtsabnahme stattgefunden hätte". Um die reduzierenden Flammengase*) abzuhalten, wurde der Porzellantiegel „in eine kreisförmig ausgeschnittene Scheibe von Asbestpappe in der Weise eingehängt, daß sie den Rand des Tiegels dicht umschloß".

Unter Berücksichtigung dieser Angaben Brunck s verfuhr ich nun folgendermaßen: Eine abgewogene Menge metallischen Antimons (ca. 0.4 g) bezw. Antimonoxyd (ca. 0.48 g) wurde in einem gewogenen geräumigen Porzellantiegel von ca. 30 ccm Inhalt mit etwa 5 ccm conzentrierter Salpetersäure (s. = 1.40) übergossen, der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und hierauf gelinde so lange erwärmt, bis keine roten Dämpfe mehr auftraten. Sodann wurde das Uhrglas abgespült und entfernt, der Tiegelinhalt zur Trockne eingedampft, der offene Tiegel in den kreisrunden Ausschnitt einer Asbestscheibe gebracht und auf freier Flamme zuerst gelinde, dann bis zur Rotglut auf dem Gebläse so lange erhitzt, bis Gewichtskonstanz eintrat. Ich

*) Die reduzierende Wirkung der Flammengase auf Sb_2O_4 beobachtete bereits W. P. Dexter gelegentlich seiner Untersuchungen über das Atomgewicht des Antimons [Pogg. Ann. **100**., 573 (1857)].

führte zunächst eine Serie von Versuchen unter Anwendung von metallischem Antimon aus.

No.	Antimon-metall angewandt	Antimontetroxyd		Differenz		Glüh-dauer
		berechnet	gefunden	mg	%	
47	0.4018 g	0.5089 g	0.5062 g	— 2.7	— 0.53	2 Std.
48	0.4007 „	0.5075 „	0.5054 „	— 2.1	— 0.41	„
49	0.4002 „	0.5069 „	0.5044 „	— 2.5	— 0.49	„
50	0.4006 „	0.5074 „	0.5045 „	— 2.9	— 0.57	„
51	0.4018 „	0.5089 „	0.5063 „	— 2.6	— 0.51	„
52	0.4002 „	0.5069 „	0.5040 „	— 2.9	— 0.57	„

Nach dem Verjagen der Salpetersäure nahm der Tiegelinhalt eine gelblichgrüne Färbung an, die bei etwas stärkerem Erhitzen mehr bräunlich wurde. Nach etwa 15 Minuten brachte ich den Tiegel auf eine Gebläseflamme; hier färbte sich der Inhalt bald weiß mit Ausnahme der obersten, mit der atmosphärischen Luft kommunizierenden Schicht, welche die braune Farbe beibehielt, und das anfangs trockene Pulver klebte nach etwa 30—45 Minuten langem Glühen, jedenfalls durch schwache Sinterung, zu einer Kruste zusammen. Es war nun nicht möglich, durch längeres Glühen auch die oberste Schicht des Rückstandes weiß zu bekommen, so lange dieselbe nicht mit der heißen Tiegelwandung oder dem glühenden Tiegelboden in Berührung gebracht wurde. Deshalb versuchte ich durch Schütteln des Tiegels oder vorsichtiges Klopfen an der Tiegelwandung die mürbe Kruste zum Zerfall zu bringen, was mir auch leicht gelang und bald war das nunmehrige lockere Pulver rein weiß. In diesem Stadium aber ergab eine Wägung nach einstündigem Glühen einen Verlust von 2 bis 3 mg gegenüber dem für Tetroxyd berechneten Wert. Ein abermaliges einstündiges Glühen vor dem Gebläse, wobei wiederum der Inhalt durch schwaches Zusammensintern zu einer

Kruste sich zusammensetzte, zeigte, daß es entweder keine oder nur eine ganz geringfügige Gewichtsabnahme von 0.1 bis 0.2 mg zur Folge hatte. Dieses mal wurde nicht mehr pulverisiert, weil ja die Substanz rein weiß war.

Es stimmen diese meine Beobachtungen mit den von Henz (l. c. p. 24) gemachten in allen wesentlichen Punkten überein. Was Henz dadurch erreichte, daß er Stelle für Stelle des Tiegels glühte, gelang mir durch Pulverisieren und Schütteln des Inhalts. Die von ihm erwähnte, an der inneren Tiegelwandung haftende, in Newtons Farben schillernde Schicht wurde stets auch von mir beobachtet.

Zur folgenden Versuchsserie benützte ich statt Antimonmetall Antimonoxyd. Die Oxydation des Oxyds mit Salpetersäure erfolgte wie oben für das Antimonmetall angegeben wurde.

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontetroxyd		Differenz		Glühdauer
		berechnet	gefunden	mg	%	
53	0.4784 g	0.5049 g	0.5052 g*	+ 0.3	+ 0.05	3 Std.
54	0.4793 „	0.5059 „	0.5059 „	0	0	5 „

*) Kruste in Platten zerfallen, nicht pulverisiert, stellenweise noch braun.

Es fällt hier auf, daß trotz drei- bis fünfstündigen Glühens keine Verluste zu konstatieren sind gegenüber den Versuchen No. 47 bis 52. Daß die Umwandlung in Tetroxyd noch keine vollständige war, ging schon daraus hervor, daß der Glührückstand noch oberflächlich bräunlich gefärbt war. Doch schien es nicht wahrscheinlich, daß der Gewichtsunterschied diesem Umstand allein zuzuschreiben sei. Dagegen bemerkte ich, daß der Glührückstand eine kompakte Kruste gab, die nicht wie bei den

vorhergehenden Versuchen durch Schütteln pulverisiert werden konnte, sondern hiedurch nur schwer in einzelne immer noch oberflächlich braungefärbte Platten zerfiel.

Es lag daher nahe, diesen Zustand in den bei den Versuchen No. 47 bis 52 beobachteten überzuführen und zwar durch Zerkleinern der Krusten mit Hilfe eines mitgewogenen Glasstäbchens*). Der Erfolg dieser Modifikation des Verfahrens ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontetroxyd		Differenz		Glühdauer
		berechnet	gefunden	mg	%	
55	0.4775 g	0.5040 g	0.5019 g†)	— 2.1	— 0.41	5 Std.
56	0.4769 „	0.5033 „	0.5017 „†)	— 1.6	— 0.31	4 „
57	0.4786 „	0.5051 „	0.5034 „†)	— 1.7	— 0.33	4 „
58	0.4789 „	0.5055 „	0.5033 „†)	— 2.2	— 0.43	3 „

†) Kruste pulverisiert, Farbe derselben rein weiß.

Man sieht also, daß lediglich durch Zerkleinern der Krusten bezw. Platten annähernd dasselbe Resultat erreicht wird, wie bei der Anwendung von metallischem Antimon als Ausgangsmaterial. Gleichzeitig war Gewichtskonstanz eingetreten. Auch hatte die Substanz ihre bräunliche Farbe verloren und war rein weiß geworden.

Zur Illustration dieser Verhältnisse teile ich hier aus meinen Notizen die für Versuch No. 55 und 56 durch jeweiliges Glühen erfolgten Änderungen mit.

*) Um jedesmaliges sorgfältiges Reinigen des Glasstäbchens vermeiden zu können, verfährt man am besten so, daß man mit dem leeren Tiegel als Tara gleichzeitig auch ein kleines etwa 5 cm langes Reagensgläschen, in dem das Glasstäbchen steckt, mitwägt. Nach beendigtem Zerkleinern wird jedesmal das Glasstäbchen durch vorsichtiges Klopfen nur von der Hauptmenge der anhängenden Antimontetroxyd-Partikelchen befreit, hierauf samt den haften gebliebenen in das erwähnte Reagensgläschen gesteckt und gemeinschaftlich mit dem Tiegel wieder gewogen.

No. 55.

Antimonoxyd angewandt: 0.4775 g; Tetroxyd berechnet: 0.5040 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5040 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.5041 g		+ 0.1	Kruste in Platten zerfallen, von bräunlicher Farbe.
„	0.5025 „	— 1.6	— 1.5	Platten pulverisiert, Sinterung durch Schütteln verhindert, Glührückstand rein weiß.
„	0.5023 „	— 0.2	— 1.7	
„	0.5020 „	— 0.3	— 2.0	
„	0.5019 „	— 0.1	— 2.1	

No. 56.

Antimonoxyd angewandt: 0.4769 g; Tetroxyd berechnet: 0.5033 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5033 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.5041 g		+ 0.8	Kruste in Platten zerfallen, noch nicht rein weiß.
„	0.5021 „	— 2.0	— 1.2	Pulverisiert und öfter geschüttelt; schön weiß.
„	0.5018 „	— 0.3	— 1.5	
„	0.5017 „	— 0.1	— 1.6	Kruste bildet sich neu.

Man sieht aus diesen Aufzeichnungen deutlich die plötzliche Gewichtsabnahme (1.6 bezw. 2 mg), die das Pulverisieren der Krusten zur Folge hat und daß die mit dem weiteren Glühen verbundenen Verluste im Verhältnis ganz unbedeutend sind. Augenscheinlich hängt dies damit zusammen, daß die Tetroxyd-Partikelchen von neuem zusammensintern und damit zur Bildung einer Kruste Veranlassung geben, die, wie die Erfahrung bereits gezeigt hat, das Auftreten weiterer Verluste verhindert.

Hat sich bisher gezeigt, daß bei Einhaltung gewisser Bedingungen durch Glühen von Antimonpentoxyd Gewichts-

konstanz und annähernd übereinstimmende wenn auch durchweg zu niedrige Resultate sich erzielen lassen, so frägt es sich, ob bei Variierung der Antimon-Mengen dasselbe der Fall ist. Im folgenden soll über eine Versuchsreihe referiert werden, bei der von metallischem Antimon ausgegangen wurde und zwar von Mengen, die zwischen 400 und 0.4 mg*) variierten. Für jeden einzelnen Fall sind die im Laufe des Erhitzens pro Stunde eintretenden Verluste angegeben.

No. 59.

Antimonmetall angewandt: 0.4008 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5076 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5076 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.5056 g	— 0.5	— 2.0	Weißes Pulver.
„	0.5051 „		— 2.5	„ „
„	0.5051 „	0	— 2.5	Kruste neu gebildet.
„	0.5050 „	— 0.1	— 2.6	
„	0.5047 „	— 0.3	— 2.9	Durch Schütteln pulverisiert.
„	0.5041 „	— 0.6	— 3.5	„ „ „
„	0.5039 „	— 0.2	— 3.7	

No. 60.

Antimonmetall angewandt: 0.4002 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5069 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5069 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.5054 g	— 0.6	— 1.5	Weißes Pulver.
„	0.5048 „	— 0.4	— 2.1	„ „
„	0.5044 „	— 0.2	— 2.5	„ „
„	0.5042 „	— 0.7	— 2.7	Kruste bildet sich.
„	0.5035 „	— 0.1	— 3.4	„ zerkleinert.
„	0.5034 „	— 0.1	— 3.5	„ bildet sich.
„	0.5033 „		— 3.6	„ gebildet.

*) Bei Verarbeitung größerer Antimonmengen hatte der hiebei zur Verwendung kommende Porzellantiegel einen Inhalt von ca. 30 ccm, bei kleineren Mengen wurden stets auch entsprechend kleinere Tiegel benützt.

No. 61.

Antimonmetall angewandt: 0.2003 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.2537 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.2537 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.2535 g		— 0.2	Kruste oberflächl. braun.
„	0.2527 „	— 0.8	— 1.0	„ pulverisiert.
„	0.2524 „	— 0.3	— 1.3	„ „
„	0.2524 „	0	— 1.3	„ bildet sich neu.
„	0.2523 „	— 0.1	— 1.4	„ rein weiß.
„	0.2521 „	— 0.2	— 1.6	
„	0.2520 „	— 0.1	— 1.7	
„	0.2514 „	— 0.6	— 2.3	„ zerkleinert.
„	0.2511 „	— 0.3	— 2.6	
„	0.2508 „	— 0.3	— 2.9	

No. 62.

Antimonmetall angewandt: 0.2001 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.2534 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.2534 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.2523 g		— 1.1	Weißes Pulver.
„	0.2520 „	— 0.3	— 1.4	
„	0.2520 „	0	— 1.4	Kruste gebildet.
„	0.2517 „	— 0.3	— 1.7	„ pulverisiert.
„	0.2515 „	— 0.2	— 1.9	
„	0.2512 „	— 0.3	— 2.2	
„	0.2509 „	— 0.3	— 2.5	
„	0.2509 „	0	— 2.5	„ neu gebildet.
„	0.2506 „	— 0.3	— 2.8	„ zerkleinert.
„	0.2504 „	— 0.2	— 3.0	

No. 63.

Antimonmetall angewandt: 0.0401 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0507 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0507 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0505 g		— 0.2	Kruste
„	0.0502 „	— 0.3	— 0.5	
„	0.0497 „	— 0.5	— 1.0	Pulver
„	0.0492 „	— 0.5	— 1.5	
„	0.0487 „	— 0.5	— 2.0	
„	0.0479 „	— 0.8	— 2.8	
„	0.0474 „	— 0.5	— 3.3	

No. 64.

Antimonmetall angewandt: 0.0408 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0516 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0516 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0502 g		— 1.4	Pulver
„	0.0498 „	— 0.4	— 1.8	
„	0.0494 „	— 0.4	— 2.2	
„	0.0492 „	— 0.2	— 2.4	Pulver allmählich zur Kruste zusammengesintert.
„	0.0490 „	— 0.2	— 2.6	
„	0.0488 „	— 0.2	— 2.8	
„	0.0485 „	— 0.3	— 3.1	

No. 65.

Antimonmetall angewandt: 0.0042 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0053 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0053 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0044 g		— 0.9	
„	0.0038 „	— 0.6	— 1.5	
„	0.0031 „	— 0.7	— 2.2	
„	0.0021 „	— 1.0	— 3.2	Pulver
„	0.0010 „	— 1.1	— 4.3	
„	0.0004 „	— 0.6	— 4.9	
„	0.0004 „	0	— 4.9	
„	0.0003 „	— 0.1	— 5.0	
„	0.0001 „	— 0.2	— 5.2	Kruste
„	0.0000 „	— 0.1	— 5.3	

No. 66.

Antimonmetall angewandt: 0.0042 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0053 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0053 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0041 g		— 1.2	
„	0.0039 „	— 0.2	— 1.4	Kruste
„	0.0025 „	— 1.4	— 2.8	
„	0.0019 „	— 0.6	— 3.4	
„	0.0012 „	— 0.7	— 4.1	
„	0.0008 „	— 0.4	— 4.5	
„	0.0006 „	— 0.2	— 4.7	Pulver
„	0.0002 „	— 0.4	— 5.1	
„	0.0002 „	0	— 5.1	
„	0.0001 „	— 0.1	— 5.2	Kruste

No. 67.

Antimonmetall angewandt: 0.0022 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0027 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0027 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0016 g		— 1.1	Nur den Tiegelboden geglüht.
„	0.0010 „	— 0.6	— 1.7	
„	0.0010 „	0	— 1.7	
„	0.0002 „	— 0.8	— 2.5	Auch die Tiegelwandung geglüht.
„	0.0000 „	— 0.2	— 2.7	

No. 68.

Antimonmetall angewandt: 0.0020 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0025 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0025 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0013 „		— 1.2	Nur den Tiegelboden geglüht.
„	0.0008 „	— 0.5	— 1.7	
„	0.0008 „	0	— 1.7	
„	0.0006 „	— 0.2	— 1.9	
„	0.0003 „	— 0.3	— 2.2	Auch die Tiegelwandung geglüht.
„	0.0002 „	— 0.1	— 2.3	
„	0.0002 „	0	— 2.3	
„	0.0000 „	— 0.2	— 2.5	

No. 69.

Antimonmetall angewandt: 0.0004 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0005 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0005 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0002 g		— 0.3	Nur den Tiegelboden geglüht.
„	0.0002 „	0	— 0.3	
„	0.0002 „	0	— 0.3	
„	0.0001 „	— 0.1	— 0.4	Auch die Tiegelwandung geglüht.
„	0.0001 „	0	— 0.4	
„	0.0001 „	0	— 0.4	
„	0.0000 „	— 0.1	— 0.5	

No. 70.

Antimonmetall angewandt: 0.0004 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0005 g.

Glühdauer in der Gebläseflamme	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0005 g in mg	Bemerkungen
1 Std.	0.0002 g		— 0.3 g	Nur den Tiegelboden geglüht.
„	0.0002 „	0	— 0.3 „	
„	0.0001 „	— 0.1	— 0.4 „	
„	0.0001 „	0	— 0.4 „	Auch die Tiegelwandung geglüht.
„	0.0001 „	0	— 0.4 „	
„	0.0001 „	0	— 0.4 „	
„	0.0000 „	— 0.1	— 0.5 „	

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich:

1. Daß das Verhalten des Tetroxyds beim Glühen in der Gebläseflamme wesentlich verschieden ist je nach der vorhandenen Substanzmenge, daß insbesondere die Verluste beim Erhitzen kleiner Substanzmengen im Verhältnis bedeutend größer sind als bei Verarbeitung größerer. Bei Mengen von ca. 5 mg abwärts kann überhaupt bereits im Porzellantiegel bei andauerndem Glühen wenigstens innerhalb eines praktisch in Betracht zu ziehenden Zeitraums alles Antimon verflüchtigt werden.

2. Aus allen Tabellen ist ersichtlich, daß nach vorhergegangenem Zerdrücken der Krusten regelmäßig größere Verluste eintraten. Es ist dies wohl sicher auf die mit dem Zerkleinern verbundene Vergrößerung der Oberfläche und als Folge davon reichlichere Dissoziation zurückzuführen.

Da es also augenscheinlich nicht gelingt, unter den angegebenen Bedingungen durch Erhitzen mit dem Gebläse Dissoziation zu vermeiden, so glaubte ich unter Benützung der bekannten Erfahrung, daß die Dissoziation bei andauernder Gegenwart eines der Dissoziationsprodukte, in diesem Fall des Sauerstoffs, verringert beziehungsw. aufgehoben werden kann, durch Einleiten von getrocknetem Sauerstoff in einen die Substanz enthaltenden Rose-Tiegel zu normalen Tetroxyd-Gewichten zu kommen. Unter gleichzeitiger Variierung der Antimon-Mengen führte ich folgende sechs Versuche aus:

No. 71.

Antimonmetall angewandt: 0.4003 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5070 g.

Glühdauer in der Gebläse flamme	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5070 g in mg
1 Std.	0.5057 g		— 1.3
„	0.5052 „	— 0.5	— 1.8
„	0.5050 „	— 0.2	— 2.0
„	0.5048 „	— 0.2	— 2.2
„	0.5046 „	— 0.2	— 2.4
„	0.5046 „	0	— 2.4
„	0.5043 „	— 0.3	— 2.7
„	0.5043 „	0	— 2.7
„	0.5042 „	— 0.1	— 2.8
„	0.5042 „	0	— 2.8
„	0.5041 „	— 0.1	— 2.9

No. 72.

Antimonmetall angewandt: 0.4002 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5069 g.

Glühdauer in der Gebläse-flamme	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5069 g in mg
1 Std.	0.5052 g		— 1.7
„	0.5050 „	— 0.2	— 1.9
„	0.5048 „	— 0.2	— 2.1
„	0.5047 „	— 0.1	— 2.2
„	0.5047 „	0	— 2.2
„	0.5045 „	— 0.2	— 2.4
„	0.5042 „	— 0.3	— 2.7
„	0.5042 „	0	— 2.7
„	0.5038 „	— 0.4	— 3.1
„	0.5036 „	— 0.2	— 3.3
„	0.5035 „	— 0.1	— 3.4

No. 73.

Antimonmetall angewandt: 0.0400 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0506 g.

Glühdauer in der Gebläse flamme	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0506 g in mg
1 Std.	0.0499 g		— 0.7
„	0.0497 „	— 0.2	— 0.9
„	0.0496 „	— 0.1	— 1.0
„	0.0496 „	0	— 1.0
„	0.0496 „	0	— 1.0
„	0.0493 „	— 0.3	— 1.3
„	0.0491 „	— 0.2	— 1.5
„	0.0489 „	— 0.2	— 1.7
„	0.0485 „	— 0.4	— 2.1
„	0.0484 „	— 0.1	— 2.2
„	0.0479 „	— 0.5	— 2.7
„	0.0475 „	— 0.4	— 3.1

No. 74.

Antimonmetall angewandt: 0.0400 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0506 g.

Glühdauer in der Gebläse-flamme	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0506 g in mg
1 Std.	0.0503 g		— 0.3
„	0.0494 „	— 0.9	— 1.2
„	0.0493 „	— 0.1	— 1.3
„	0.0493 „	0	— 1.3
„	0.0488 „	— 0.5	— 1.8
„	0.0484 „	— 0.4	— 2.2
„	0.0482 „	— 0.2	— 2.4
„	0.0482 „	0	— 2.4
„	0.0481 „	— 0.1	— 2.5
„	0.0481 „	0	— 2.5
„	0.0479 „	— 0.2	— 2.7
„	0.0478 „	— 0.1	— 2.8

No. 75.

Antimonmetall angewandt: 0.0040 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0050 g.

Glühdauer in der Gebläse-flamme	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0050 g in mg
1 Std.	0.0048 g		— 0.2
„	0.0046 „	— 0.2	— 0.4
„	0.0046 „	0	— 0.4
„	0.0045 „	— 0.1	— 0.5
„	0.0044 „	— 0.1	— 0.6
„	0.0043 „	— 0.1	— 0.7
„	0.0040 „	— 0.3	— 1.0
„	0.0040 „	0	— 1.0
„	0.0040 „	0	— 1.0
„	0.0038 „	— 0.2	— 1.2
„	0.0038 „	0	— 1.2

No. 76.

Antimonmetall angewandt: 0.0040 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0050 g.

Glühdauer in der Gebläse-flamme	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0050 g in mg
1 Std.	0.0046 g		— 0.4
„	0.0043 „	— 0.3	— 0.7
„	0.0042 „	— 0.1	— 0.8
„	0.0042 „	0	— 0.8
„	0.0042 „	0	— 0.8
„	0.0041 „	— 0.1	— 0.9
„	0.0039 „	— 0.2	— 1.1
„	0.0039 „	0	— 1.1
„	0.0039 „	0	— 1.1
„	0.0037 „	— 0.2	— 1.3
„	0.0036 „	— 0.1	— 1.4

Wie aus den mitgeteilten Zahlen ersichtlich, wird durch Glühen im Sauerstoffstrom die Dissoziation unter diesen Umständen durchaus nicht verhindert. Es lassen sich allerdings unter Berücksichtigung der verschiedenen Glühdauer die Verluste etwas verringern; der Unterschied ist indessen viel zu unbedeutend, als daß man praktisch von einer Verbesserung der Methode überhaupt sprechen könnte.

Wie wir bisher gesehen haben, gelingt es nicht, durch Erhitzen einer höheren Sauerstoffverbindung des Antimons auf dem Gebläse Werte zu erhalten, die einer dem angewandten Metall bezw. Oxyd entsprechenden Menge Tetroxyd äquivalent sind. Hauptursache scheint nach meinen bisherigen Beobachtungen die Unbeständigkeit des Antimontetroxyds bei Glühhitze zu sein. Über den Grad der Widerstandsfähigkeit desselben gegen höhere Temperaturen liegen in der Literatur sehr verschiedene zum Teil sich widersprechende Angaben vor. Während Berzelius*) es als unschmelzbar und feuerbeständig bezeichnet und Dexter (l. c. p. 573) gelegentlich des Berichts über seine Atomgewichtsbestimmung des Antimons erwähnt, daß man es über einer Gebläselampe ohne Verlust so stark wie möglich erhitzen könne, berichtet Bunsen**), daß es in seinem Laboratorium Maegis gelungen ist, in einem kleinen dünn-

*) Lehrbuch der Chemie **2.**, I., 96 (1826) (Wöhler'sche Übersetzung).

) Lieb. Ann. **192., 317 (1878).

wandigen offenen Platintiegel über der Gebläseflamme in 6 Stunden ein ganzes Dezigramm des Tetroxyds bis auf die letzten Spuren zu verflüchtigen. Außer diesen extrem sich gegenüberstehenden Mitteilungen liegen vor Angaben von Guntz*), welcher ebenfalls beträchliche Verluste durch Erhitzen des Antimontetroxyds zuerst bei dunkler, dann bei lebhafter Rotglut erhielt. Auch Read**) beobachtet die Flüchtigkeit des Tetroxyds bei höherer Temperatur, indem es augenscheinlich in Antimonoxyd übergehe***). Genauere Angaben über die Dissoziationstemperatur des Antimontetroxyds liegen nur vor von Baubigny†) sowie Carnelley und Walker††). Ersterer gibt an, daß es sich bei der Schmelztemperatur des Silbers zu zersetzen beginne, die beiden letzteren, daß es bei 775 Grad noch beständig sei.

Eigene Versuche über diesen Gegenstand wurden ausgeführt in einem für meine Zwecke aptierten Borcherschen Schmelzofen. Die Temperaturmessungen nahm ich mit einem Lechatelier'schen Thermoelement vor. Das Verfahren hiebei war folgendes:

Etwa 0.4 bis 0.5 g Antimonmetall wurde, wie oben angegeben, mit ca. 0.5 ccm konzentrierter Salpetersäure oxydiert, der Tiegel nach dem Eindampfen zur Trockene in den Ofen gebracht und bis zu den nachfolgend angegebenen Temperaturen erhitzt.

---

*) Compt. rend. **101.**, 161 (1885).

) Journ. Chem. Soc. **65., 314 (1894).

***) Die Angabe in Gmelin-Krauts Handbuch (7. Aufl. [1908] **3.**, II., 686), daß das Antimontetroxyd bei 1750° Sauerstoff verliere, ist offenbar einem Irrtum zuzuschreiben. Aus dem Originalaufsatz ist nur zu entnehmen, daß Read zu einer größeren Reihe von Versuchen Temperaturen bis zu 1750° verwendete.

†) Compt. rend. **124.**, 499—502, 560—562 (1897).

††) Journ. Chem. Soc. (Transact.) **53.**, I., 86 (1888).

No. 77.

Antimonmetall angewandt: 0.4003 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5070 g.

Erhitzungsdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5070 g in mg	Bemerkungen
1 Std. bei 600 °	0.5235 g		+ 16.5	Tiegelinh. gelbbraun.
1 „ „ 700 °	0.5103 „	— 13.2	+ 3.3	Die obersten Schichten braun; sonst weiß.
1 „ „ 800 °	0.4566 „	— 53.7	— 50.4	Substanz rein weiß.

No. 78.

Antimonmetall angewandt: 0.4005 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5073 g.

Erhitzungsdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5073 g in mg	Bemerkungen
1 Std. bei 700 °	0.5166 g		+ 9.3	Substanz gelb.
1 „ „ 700 °	0.5077 „	— 8.9	+ 0.4	Substanz i. d. unteren Schichten weiß, oberflächlich gelb gefärbt.
½ „ „ 700 °	0.5067 „	— 1.0	— 0.6	Substanz durchweg rein weiß.
½ „ „ 700 °	0.5067 „	0	— 0.6	
1 „ „ 700 °	0.5067 „	0	— 0.6	

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, daß bei 700° Gewichtskonstanz eingetreten war. Resultat etwas zu niedrig, bei 800° starke Abnahme.

Schluß: Dissoziationstemperatur zwischen 700 und 800 Grad.

No. 79.

Antimonmetall angewandt: 0.4821 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.6107 g.

Erhitzungsdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.6107 g in mg
4 Std. bei 700 °	0.6090 g	— 1.2	— 1.7
2 „ „ 700 °	0.6078 „		— 2.9

Schluß: Infolge des Einflusses reduzierender Gase zu geringes Gewicht. (Differenz gegen den berechneten Wert: — 2.9 mg).

No. 80.

Antimonmetall angewandt: 0.4808 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.6090 g.

Apparat geändert und neu gedichtet.

Erhitzungsdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.6090 g in mg
5 Std. bei 700 °	0.6089 g	— 20.0	— 0.1
1 „ „ 700 °	0.5889 „		— 20.1

Schluß: Die plötzliche Gewichtsabnahme (20 mg) ist wiederum auf den reduzierenden Einfluß der Flammengase zurückzuführen.

No. 81.

Antimonmetall angewandt: 0.4001 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5068 g.

Apparat nochmals besonders sorgfältig gedichtet, alle irgendwie feststellbaren Fugen mit ausgeglühtem Asbest sorgfältigst verstopft.

Erhitzungsdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5068 g in mg	Bemerkungen
13 Std. bei 700 °	0.5057 g		— 1.1	Substanz fast weiß.
2 „ „ 700 °	0.5057 „	0	— 1.1	
2 „ „ 700 °	0.5057 „	0	— 1.1	
2 „ „ 750 °	0.5055 „	— 0.2	— 1.3	
2 „ „ 800 °	0.5053 „	— 0.2	— 1.5	
2 „ „ **850** °	0.5050 „	— 0.3	— 1.8	
2 „ „ 850 °	0.4950 „	— 10.0	— 11.8	

Schluß: Es gelingt offenbar nicht, mit diesem Ofen reduzierende Gase vollständig auszuschließen, so daß die Versuche abgebrochen werden mußten.

Jedenfalls ist aber durch obige Versuche festgestellt, daß die von Carnelley und Walker konstatierte Gewichtskonstanz bei 775 Grad noch bei 2stündigem Erhitzen auf 850 Grad erhalten bleibt (Versuch No. 81). Die darauf folgende rapide Abnahme ist wie bei den vorhergehenden Versuchen augenscheinlich auf den reduzierenden Einfluß der Feuergase zurückzuführen. Derselben Ursache ist es wohl auch zuzuschreiben, daß das bei 700 Grad erhaltene Tetroxyd-Gewicht um 1.1 mg hinter dem berechneten Wert zurückbleibt und auch die folgenden Erhitzungsperioden konstant geringe, einige Zehntelmilligramme betragende Gewichtsabnahme erkennen lassen.

Da nun, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, Antimontetroxyd zu den weniger hitzebeständigen Oxyden gehört, ist es klar, daß auf die Art des Erhitzens viel mehr Sorgfalt verwendet werden muß, als es bei den bisher von mir ausgeführten Versuchen der Fall war; insbesondere ging ohne weiteres hervor, daß die langen Erhitzungsperioden von je einer Stunde Ursache meiner bisherigen Mißerfolge sein mußten. Ich führte daher bei gleichzeitiger Variierung der Substanzmengen eine weitere Versuchsreihe aus, wobei die Dauer des Glühens auf 3 bis 10 Minuten unter Anwendung der Teclu- und Gebläseflamme beschränkt wurde. Hiebei ging ich aus von metallischem Antimon, das mit Salpetersäure wie früher oxydiert wurde; das Oxydationsprodukt wurde hierauf zur Trockene eingedampft und dann den angegebenen Temperaturen ausgesetzt.

No. 82.

Antimonmetall angewandt: 0.4000 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5066 g.

Glühdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5066 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.5147 g		+ 8.1	Kompakte Kruste.
1 „ „ „ „	0.5145 „	— 0.2	+ 7.9	
5 Mt. v. d. Gebläse	0.5080 „	— 6.5	+ 1.4	Kruste noch nicht rein weiß.
5 „ „ „ „	0.5073 „	— 0.7	+ 0.7	Kruste oberflächl. braun gefärbt.
5 „ „ „ „	**0.5066** „	— 0.7	0	Kruste schwach gelb gefärbt.
5 „ „ „ „	0.5063 „	— 0.3	— 0.3	Substanz rein weiß.
5 „ „ „ „	0.5063 „	0	— 0.3	
5 „ „ „ „	0.5062 „	— 0.1	— 0.4	
5 „ „ „ „	0.5062 „	0	— 0.4	
5 „ „ „ „	0.5060 „	— 0.2	— 0.6	
5 „ „ „ „	0.5060 „	0	— 0.6	
5 „ „ „ „	0.5058 „	— 0.2	— 0.8	
5 „ „ „ „	0.5058 „	0	— 0.8	
5 „ „ „ „	0.5058 „	0	— 0.8	

*) Das Erhitzen wurde in derselben Weise, also 5 Minuten lang noch weitere 2 Stunden fortgesetzt, wobei immer, sobald sich durch

No. 83.

Antimonmetall angewandt: 0.4006 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.5074 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.5074 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.5151 g	0	+ 7.7	Oberflächlich braune Kruste.
1 „ „ „ „	0.5151 „		+ 7.7	
5 Mt.*) v. d. Gebläse	**0.5071** „	— 8.0	— 0.3	Pulverisiert, noch schwach bräunl.
5 „ „ „ „	0.5068 „	— 0.3	— 0.6	
5 „ „ „ „	0.5066 „	— 0.2	— 0.8	Feines weißes Pulver.
5 „ „ „ „	0.5066 „	0	— 0.8	
5 „ „ „ „	0.5064 „	— 0.2	— 1.0	
5 „ „ „ „	0.5063 „	— 0.1	— 1.1	
5 „ „ „ „	0.5061 „	— 0.2	— 1.3	
5 „ „ „ „	0.5061 „	0	— 1.3	
5 „ „ „ „	0.5060 „	— 0.1	— 1.4	
5 „ „ „ „	0.5059 „	— 0.1	— 1.5	
5 „ „ „ „	0.5059 „	0	— 1.5	
5 „ „ „ „	0.5057 „	— 0.2	— 1.7	

Sintern eine Kruste gebildet hatte, zerkleinert wurde. Die Verluste bei jedem Glühen betrugen wie oben 0 bis 0.2 mg. Am Schlusse, nach Ablauf von 3 Stunden hatte ich einen Gesamtverlust von 2.4 bezw. 2.7 mg zu verzeichnen, also ungefähr denselben Wert, den ich früher erhielt bei 3 hintereinanderliegenden einstündigen Erhitzungsperioden (S. S. 33).

*) Daß in dem einen der beiden Versuche der theoretisch richtige Wert bereits nach 5 Minuten langem Glühen auf dem Gebläse, im andern Fall erst nach 15 Minuten eintrat, ist darauf zurückzuführen, daß bei Versuch No. 82 eine Kruste vorlag, die nicht von selbst zerfiel und auch von mir nicht zerdrückt wurde, während bei Versuch No. 83 die anfänglich in der Teclu-Flamme gebildete Kruste vor dem Glühen in der Gebläseflamme von mir pulverisiert worden war. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, wie sehr die Resultate abhängig sind von der Beschaffenheit des Glührückstandes.

No. 84.

Antimonmetall angewandt: 0.2002 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.2535 g.

Glühdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.2535 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.2546 g		+ 1.1	Blaßbraun.
		0		
1 „ „ „ „	0.2546 „		+ 1.1	
5 Mt. v. d. Gebläse	**0.2534** „	— 1.2	— 0.1	Feines weißes Pulver.
		— 0.3		
5 „ „ „ „	0.2531 „	0	— 0.4	
5 „ „ „ „	0.2531 „	— 0.2	— 0.4	
5 „ „ „ „	0.2529 „	0	— 0.6	
5 „ „ „ „	0.2529 „	— 0.1	— 0.6	
5 „ „ „ „	0.2528 „	— 0.4	— 0.7	
5 „ „ „ „	0.2524 „	— 0.1	— 1.1	
5 „ „ „ „	0.2523 „		— 1.2	

No. 85.

Antimonmetall angewandt: 0.2001 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.2534 g.

Glühdauer	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.2534 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.2543 g	— 0.2	+ 0.9	
1 „ „ „ „	0.2541 „		+ 0.7	
5 Mt. v. d. Gebläse	**0.2531** „	— 1.0	— 0.3	Rein weißes Pulver.
5 „ „ „ „	0.2526 „	— 0.5	— 0.8	
5 „ „ „ „	0.2524 „	— 0.2	— 1.0	
5 „ „ „ „	0.2523 „	— 0.1	— 1.1	
5 „ „ „ „	0.2521 „	— 0.2	— 1.3	
5 „ „ „ „	0.2521 „	0	— 1.3	
5 „ „ „ „	0.2520 „	— 0.1	— 1.4	
5 „ „ „ „	0.2520 „	0	— 1.4	

No. 86.

Antimonmetall angewandt: 0.0404 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0511 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0511 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.0525 g		+ 1.4	Blaßbraun.
1 „ „ „ „	0.0522 „	— 0.3	+ 1.1	
5 Mt. v. d. Gebläse	**0.0511** „	— 1.1	0	Rein weiß.
5 „ „ „ „	0.0510 „	— 0.1	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0510 „	0	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0508 „	— 0.2	— 0.3	
5 „ „ „ „	0.0508 „	0	— 0.3	
5 „ „ „ „	0.0506 „	— 0.2	— 0.5	

No. 87.

Antimonmetall angewandt: 0.0401 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0507 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0507 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.0523 g		+ 1.6	Blaßbraun.
1 „ „ „ „	0.0519 „	— 0.4	+ 1.2	
5 Mt. v. d. Gebläse	**0.0505** „	— 1.4	— 0.2	Rein weiß.
5 „ „ „ „	0.0505 „	0	— 0.2	
5 „ „ „ „	0.0505 „	0	— 0.2	
5 „ „ „ „	0.0504 „	— 0.1	— 0.3	
5 „ „ „ „	0.0504 „	0	— 0.3	
5 „ „ „ „	0.0503 „	— 0.1	— 0.4	

No. 88.

Antimonmetall angewandt: 0.0201 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0254 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0254 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.0260 g		+ 0.6	Oberflächl. braun gefärbt.
1 „ „ „ „	0.0259 „	— 0.1	+ 0.5	
5 Mt. v. d. Gebläse	**0.0255** „	— 0.4	+ 0.1	Rein weiß.
5 „ „ „ „	0.0253 „	— 0.2	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0253 „	0	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0251 „	— 0.2	— 0.3	
5 „ „ „ „	0.0249 „	— 0.2	— 0.5	
5 „ „ „ „	0.0248 „	— 0.1	— 0.6	

No. 89.

Antimonmetall angewandt: 0.0201 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0254 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0254 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.0264 g		+ 1.0	Gelbbraun gefärbt.
1 „ „ „ „	0.0261 „	— 0.3	+ 0.7	
5 Mt. v. d. Gebläse	**0.0254** „	— 0.7	0	Rein weiß.
5 „ „ „ „	0.0253 „	— 0.1	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0253 „	0	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0253 „	0	— 0.1	
5 „ „ „ „	0.0252 „	— 0.1	— 0.2	
5 „ „ „ „	0.0251 „	— 0.1	— 0.3	

No. 90.

Antimonmetall angewandt: 0.0043 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0054 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0054 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes.
1 Std. v. d. Brenner	0.0056 g	0	+ 0.2	Kompakt; gelber Rand.
1 „ „ „ „	0.0056 „		+ 0.2	
3 Mt. v. d. Gebläse	**0.0054** „	— 0.2	0	Gelber Rand verschwunden.
3 „ „ „ „	0.0054 „	0	0	Substanz krustig.
3 „ „ „ „	0.0052 „	— 0.2	— 0.2	
3 „ „ „ „	0.0051 „	— 0.1	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0050 „	— 0.1	— 0.4	

No. 91.

Antimonmetall angewandt: 0.0040 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0050 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0050 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1 Std. v. d. Brenner	0.0051 g	0	+ 0.1	Gelber Rand.
1 „ „ „ „	0.0051 „		+ 0.1	
3 Mt. v. d. Gebläse	**0.0049** „	— 0.2	— 0.1	Substanz fein auf dem Boden verteilt.
3 „ „ „ „	0.0048 „	— 0.1	— 0.2	
3 „ „ „ „	0.0045 „	— 0.3	— 0.5	
3 „ „ „ „	0.0043 „	— 0.2	— 0.7	
3 „ „ „ „	0.0042 „	— 0.1	— 0.8	

No. 92.

Antimonmetall angewandt: 0.0023 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0029 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0029 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
1/2 St. v. d. Brenner	0.0032 g	0	+ 0.3	Substanz weiß; gelber Rand.
1/4 „ „ „ „	0.0032 „	0	+ 0.3	Substanz weiß; gelber Rand.
1/4 „ „ „ „	0.0032 „		+ 0.3	Substanz weiß; gelber Rand.
3 Mt. v. d. Gebläse	**0.0029** „	— 0.3	0	Rein weiß.
3 „ „ „ „	0.0026 „	— 0.3	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0026 „	0	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0026 „	0	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0025 „	— 0.1	— 0.4	

No. 93.

Antimonmetall angewandt: 0.0021 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0026 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0026 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes.
1/2 St. v. d. Brenner	0.0027 g	0	+ 0.1	Weiß, gelber Rand.
1/4 „ „ „ „	0.0027 „	0	+ 0.1	
1/4 „ „ „ „	0.0027 „		+ 0.1	
3 Mt. v. d. Gebläse	**0.0025** „	— 0.2	— 0.1	Gelber Rand verschwunden.
3 „ „ „ „	0.0024 „	— 0.1	— 0.2	
3 „ „ „ „	0.0024 „	0	— 0.2	
3 „ „ „ „	0.0023 „	— 0.1	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0023 „	0	— 0.3	

No. 94.

Antimonmetall angewandt: 0.0005 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0006 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0006 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
15 Mt. v. d. Brenner	0.0007 g		+ 0.1	Rückstand noch nicht rein weiß.
		— 0.1		
15 „ „ „ „	**0.0006** „	0	0	Rein weiß.
15 „ „ „ „	0.0006 „		0	
		— 0.1		
3 Mt. v. d. Gebläse	0.0005 „	— 0.2	— 0.1	
3 „ „ „ „	0.0003 „	0	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0003 „	0	— 0.3	
3 „ „ „ „	0.0003 „		— 0.3	

No. 95.

Antimonmetall angewandt: 0.0005 g.
Antimontetroxyd berechnet: 0.0006 g.

Glühdauer	Antimon-tetroxyd gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen 0.0006 g in mg	Beschaffenheit und Farbe des Glührückstandes
15 Mt. v. d. Brenner	**0.0006** g	0	0	Substanz rein weiß.
15 „ „ „ „	0.0006 „		0	
15 „ „ „ „	0.0006 „	0	0	
		— 0.1		
3 Mt. v. d. Gebläse	0.0005 „	— 0.1	— 0.1	
3 „ „ „ „	0.0004 „	0	— 0.2	
3 „ „ „ „	0.0004 „	0	— 0.2	
3 „ „ „ „	0.0004 „		— 0.2	

Es zeigt sich fast durchgängig die Eigentümlichkeit, daß die durch Erhitzen auf dem Teclu-Brenner erhaltenen Werte noch zu hoch sind und in Uebereinstimmung damit sind die Glührückstände nicht weiß, sondern immer noch teilweise braun, zum mindesten ist ein brauner Rand noch vorhanden. Nur im extremen Fall, bei Anwendung der kleinsten in Betracht gezogenen Substanzmenge (0.4 mg Antimonmetall = 0.5 mg Antimontetroxyd) stimmte das auf dem Teclu-Brenner erhaltene Gewicht bereits mit dem berechneten überein und der Glührückstand war rein weiß. Der Uebergang vom Teclu-Brenner auf das Gebläse war durchgängig mit einem verhältnismäßig erheblichen Gewichtsverlust verbunden und meist verschwand hiebei auch vollständig oder bis auf geringe Reste die Braunfärbung, während bei Fortsetzung des Glühens die jeweils eintretenden Gewichtsdifferenzen nur geringfügig waren.

Die für den praktischen Zweck wichtigste Folgerung aus obigen Aufzeichnungen besteht in dem experimentellen Nachweis, daß bei geeigneter Rücksichtnahme auf die Substanzmenge sowie auf die Dauer und Art des Erhitzens richtige, das heißt mit den theoretisch berechneten übereinstimmende Werte erhalten werden können.

Zunächst sei betont, daß sich das Erhitzen des in Antimontetroxyd überzuführenden Pentoxyds im Prinzip in zwei Abschnitten vollzieht, von denen der erste, nämlich das Glühen mit dem Teclu-Brenner den Charakter einer vorbereitenden Operation trägt. Da, wie bereits bemerkt, der über dem Teclu-Brenner erhaltene Glührückstand auch bei andauerndem Erhitzen normal ein zu hohes Gewicht, ausnahmsweise das richtige, aber nie ein zu geringes Gewicht zeigt, bei Ausführung einer Antimon-Bestimmung nach Bunsen erfahrungsgemäs aber nur auf Vermeidung von Verlusten acht zu geben ist, so folgt, daß durch das Glühen über dem Teclu-Brenner ein nachteiliger Einfluß

auf die Endresultate überhaupt nicht zu befürchten ist. Es handelt sich dabei nur um die Gewinnung eines über dem normalen liegenden oder höchstens mit diesem zusammenfallenden Näherungswertes. Die Dauer des Erhitzens ist hiebei, wie aus den obigen Angaben ersichtlich, innerhalb gewisser Grenzen von untergeordneter Bedeutung. Nach meinen Erfahrungen genügt 10 Minuten langes Erhitzen mit voller Teclu-Flamme, um die erwünschte Annäherung an den normalen Wert zu erzielen. Bei Gegenwart der kleinsten von mir in Betracht gezogenen Substanzmenge kann man, wie bereits erwähnt, durch Ausdehnung der Glühdauer auf 15 Minuten schon auf dem Teclu-Brenner den normalen Wert erhalten. Ueber die Färbung der Glührückstände habe ich mich bereits oben ausgesprochen.

Was nun den zweiten Abschnitt, nämlich das Glühen über dem Gebläse betrifft, so richtet sich die Dauer desselben ausschließlich nach dem beim Erhitzen über dem Teclu-Brenner erhaltenen Gewichte, wobei noch zu bemerken ist, daß Krusten und Klümpchen des Rückstandes vor dem Erhitzen auf dem Gebläse wenigstens bei Verarbeitung größerer Mengen zerdrückt werden müssen, da ja, wie oben gezeigt wurde, das Verhalten des Glührückstandes beim Erhitzen wesentlich von seiner Beschaffenheit abhängt. Wie aus den obigen Aufzeichnungen zu ersehen, bewirkt bereits kurzes höchstens 10 Minuten dauerndes Erhitzen über dem Gebläse ein Zurückgehen des vorherbestimmten Näherungswertes auf den normalen. Hiebei verliert sich die etwa nach Erhitzen über dem Teclu-Brenner noch zurückgebliebene braune Färbung vollständig. Der Rückstand soll in der Kälte rein weiß sein, ein Zeichen der vollendeten Umwandlung in Antimontetroxyd*).

---

*) Dies gilt natürlich nur für reines Antimontetroxyd. Enthält die Ausgangssubstanz im praktischen Fall Beimengungen von andern Metallen

Was die Gebläseflamme betrifft, so ist eine scharfe Stichflamme zu vermeiden; ihre Länge betrug bei meinen Versuchen ca. 12 bis 15 cm. Eine Temperaturmessung im oberen Viertel oder Fünftel der Flamme zeigte 1350 bis 1400° an. Es ist zu vermeiden ein und dieselbe Stelle des Tiegelbodens oder der Tiegelwandung längere Zeit auf helle Rotglut zu erhitzen; vielmehr empfiehlt es sich, den Tiegel, beziehungsweise die früher mehrfach erwähnte Asbestschutzplatte nach je einer halben Minute zu drehen. Bei Verarbeitung größerer Mengen ist es nützlich, von Zeit zu Zeit durch Neigen des Tiegels oder gelindes Klopfen an den Wänden und vorsichtiges Schütteln den Tiegelinhalt so zu mischen, daß immer wieder neue (braun gefärbte) Partikelchen mit den heißen Tiegelwänden oder dem glühenden Tiegelboden in Berührung kommen, so daß auf diese Weise ein möglichst homogenes Glühprodukt entsteht.

Alle diese Angaben gelten indeß nur für den Fall der Benützung eines Porzellantiegels*), der bei Verarbeitung größerer Mengen ca. 30 ccm Inhalt besitzen soll. Die Anwendung eines Platintiegels ist mit Rücksicht auf größere Dissoziationgefahr zu verwerfen.

Folgender Auszug aus den obigen Angaben enthält die näheren, für die Bestimmung verschiedener Antimon-Mengen geltenden Bedingungen.

(etwa Kupfer, Eisen, etc.) so wird natürlicherweise der Glührückstand dunkel gefärbt sein und kann selbstverständlich durch andauerndes Erhitzen über dem Gebläse nicht rein weiß erhalten werden. Wollte man in einem solchen Falle das Erhitzen fortsetzen, um einen weiß gefärbten Rückstand zu erhalten, so würden Antimon-Verluste unausbleiblich sein.

*) Von mir angestellte Versuche zeigten, daß Porzellantiegel von 30 ccm Inhalt $1^1/_2$ Stunden im Exsiccator stehen bleiben müssen, wenn sie nicht auf der Wage langsame Gewichtszunahme erfahren sollen. Dabei ist es gleichgiltig, ob der Tiegel leer ist oder Antimontetroxyd enthält.

Man erhitzt bei Anwendung von:

Antimonmetall:		Antimontetroxyd:	über d. Brenner:	über d. Gebläse:
ca. 400 mg	=	ca. 500 mg	10 Mt.	10 Mt.
„ 200 „	=	„ 250 „	10 „	5 „
„ 40 „	=	„ 50 „	10 „	5 „
„ 20 „	=	„ 25 „	10 „	5 „
„ 4 „	=	„ 5 „	10 „	3 „
„ 2 „	=	„ 2,5 „	10 „	3 „
„ 0,4 „	=	„ 0,5 „	15 „	0 „

Daß es durchaus nicht erforderlich ist, sich peinlich genau an diese Angaben zu halten, lehrt schon ein Blick auf die oben angegebenen Zahlenbelege. Die Verluste, die innerhalb gewisser Grenzen durch Überschreiten der angegebenen Glühdauer entstehen können, betragen höchstens wenige Zehntelmilligramme.

Unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen wurden nun folgende Bestimmungen ausgeführt.

No.	Antimonmetall angewandt	Antimontetroxyd berechnet	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Glühdauer
96	0.4000 g	0.5066 g	0.5064 g	— 0.2	10 Mt. Br.; 10 Mt. Gebl.
97	0.4000 „	0.5066 „	0.5064 „	— 0.2	10 „ „ 10 „ „
98	0.2000 „	0.2533 „	0.2532 „	— 0.1	10 „ „ 5 „ „
99	0.2004 „	0.2538 „	0.2539 „	+ 0.1	10 „ „ 5 „ „
100	0.0400 „	0.0506 „	0.0506 „	0	10 „ „ 5 „ „
101	0.0403 „	0.0510 „	0.0511 „	+ 0.1	10 „ „ 5 „ „
102	0.0201 „	0.0254 „	0.0252 „	— 0.2	10 „ „ 5 „ „
103	0.0200 „	0.0253 „	0.0252 „	— 0.1	10 „ „ 5 „ „
104	0.0043 „	0.0054 „	0.0053 „	— 0.1	10 „ „ 3 „ „
105	0.0041 „	0.0051 „	0.0051 „	0	10 „ „ 3 „ „
106	0.0021 „	0.0026 „	0.0024 „	— 0.2	10 „ „ 3 „ „
107	0.0022 „	0.0027 „	0.0026 „	— 0.1	10 „ „ 3 „ „
108	0.0004 „	0.0005 „	0.0005 „	0	15 „ „ 0 „ „
109	0.0004 „	0.0005 „	0.0005 „	0	15 „ „ 0 „ „

Diese Methode läßt also bezüglich der Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, sofern man beim Glühen Rücksicht nimmt auf die verschiedenen jeweils vorliegenden Substanzmengen.

---

2. Quantitative Überführung einer gegebenen Antimonmenge in Tetroxyd auf dem Umwege über das Sulfid.

Nachdem im vorhergehenden Abschnitte die Bedingungen ermittelt wurden, unter denen eine gegebene Antimon-Menge nach erfolgter Oxydation mit Salpetersäure quantitativ in Tetroxyd übergeführt werden kann, liegt nun das Bedürfnis vor, den in der Praxis weitaus häufiger auftretenden Fall, dieselbe Operation auf dem Umwege über das Sulfid auszuführen, näher zu untersuchen. Über die Art und Weise, wie die quantitative Überführung einer gegebenen Antimon-Menge in das Sulfid erfolgt, sowie über die quantitative Umwandlung einer reinen höheren Sauerstoffverbindung des Antimons in Tetroxyd ist bereits in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich berichtet. Es handelt sich also nurmehr um die Oxydation des gefällten Schwefelantimons und Überführung des Oxydationsproduktes in eine reine Sauerstoffverbindung, deren Sauerstoffgehalt höher ist als der des Tetroxyds. Da die Oxydation des Antimonsulfids unter den gegebenen Umständen nur unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure erfolgt, so ist besonders darauf zu achten, daß letztere vollständig entfernt wird. Die Oxydation des Antimonsulfids wurde im wesentlichen nach den Angaben von Henz*) ausgeführt, so daß ich im folgenden nur die von mir vorgenommenen

*) Z. anorg. Ch. **37**., 27 und 28 (1903).

Modifikationen des Henz'schen Verfahrens erwähne. Was zunächst die zur Oxydation verwendete Salpetersäure betrifft, benützte Henz zuerst verdünnte, dann succesive konzentrierte und rauchende Salpetersäure*). Ich benützte in der Regel direkt konzentrierte Säure (s. = 1.40) und oxydierte den sich ausscheidenden Schwefel durch späteres Hinzufügen von rauchender Salpetersäure (s. = 1.52). Um bei der immerhin heftigen Reaktion, die beim Zusammentreffen von konzentrierter Salpetersäure (s. = 1.40) mit trockenem Antimonsulfid eintritt, Verluste zu vermeiden, verfuhr ich in der Weise, daß ich den das Sulfid enthaltenden Porzellantiegel mit einem Uhrglas (die konvexe Seite nach unten) bedeckte. Bringt man nun nach vorhergehendem leichten Lüften des Uhrglases vorsichtig einen Tropfen der Salpetersäure an den Rand der konvexen Seite desselben**), so fließt der Tropfen von selbst gegen die Mitte. Ehe er diese erreicht, wird das Uhrglas wieder aufgelegt. War der Tropfen groß genug, so fällt er, in der Mitte angekommen, von selbst ab; dadurch, daß der Tiegel durch das Uhrglas vollkommen geschlossen ist, sind Verluste durch Verspritzen ausgeschlossen. War der Tropfen zu klein, so daß er nicht von selbst abfällt, so läßt man einen weiteren Tropfen in derselben Weise zufließen, bis der in der Mitte

---

*) Bunsen (Lieb. Ann. **106**., 3 und 4 [1858]) verwendete sofort rauchende Salpetersäure, die wegen ihres niedrigen Siedepunktes von 86° den Vorteil besitzt, daß der ausgeschiedene Schwefel keine Gelegenheit hat, in schwer vollständig oxydierbare Klumpen zusammenzuschmelzen. Es ist jedoch zu bemerken, daß die hiebei eintretende Reaktion eine äußerst heftige ist, so daß leicht Verluste eintreten könnten.

**) Es geschieht dies am besten mit einer Tropfpipette mit umgebogener Spitze; mangels einer solchen kann man auch eines der üblichen 10 ccm Meßzylinderchen mit Ausguß verwenden. Hält man den Ausguß genau an den Rand des Uhrglases und neigt das Gefäß soweit, daß eben gerade ein Tropfen ausfließt, so kann man es leicht so einrichten, daß derselbe an der unteren Seite des Uhrglases adhäriert und wie gewünscht von selbst in die Mitte fließt.

sich sammelnde Tropfen eine solche Größe erreicht, daß er sich von der Glasfläche von selbst ablöst.

Vor dem auch von Henz empfohlenen Extrahieren des Filters mit Schwefelammonium hielt ich es für nützlich, den vom Sulfid nicht bespülten Teil des Filters, nachdem ich mich vorher von der Abwesenheit von etwa daran haftenden Sulfid-Partikelchen überzeugt hatte, mit einer reinen Schere abzuschneiden. Es hat dieses Verfahren den Vorteil, daß man nur ungefähr die Hälfte des Filters zu extrahieren braucht und somit nicht unwesentlich an Zeit gewinnt.

Bei Vertreibung der Schwefelsäure nahm ich darauf Rücksicht, daß dieselbe sich nur allmählich verflüchtigte. Die in diesem Falle unvermeidlichen geringen schwärzlichen Anflüge an den Tiegelwänden, offenbar herrührend von der Verkohlung von Filterfäserchen oder Staubpartikelchen durch die konzentrierte Schwefelsäure, verflüchtigten sich beim späteren Erhitzen vor dem Gebläse mit Leichtigkeit*).

Ich möchte hier nicht unterlassen, auf die von Rössing**) angegebene Fehlerquelle hinzuweisen, wonach besondere Sorgfalt auf die vollständige Oxydation des ausgeschiedenen elementaren Schwefels zu verwenden ist, da solcher beim Erhitzen unter Umständen Anlaß zur Bildung von Antimonsulfid und beim weiteren Erhitzen von Antimontrioxyd führen könnte, welch letzteres wegen seiner Flüchtigkeit Verluste zur Folge haben kann. Ich hatte keine Veranlassung, hierüber Erfahrungen zu sammeln, da ich es ohnedies für richtiger hielt, ausgeschiedenen Schwefel

*) Ich verfuhr gewöhnlich so, daß ich zunächst die auf dem Tiegelboden befindliche Hauptmenge des Antimonpentoxyds nach den auf Seite 59 aufgestellten Normen erhitzte und dann erst die an den Tiegelwänden oben befindlichen Schwärzungen verflüchtigte.

) Z. anal. Ch. **41., 10 (1902).

durch Oxydation mit Salpetersäure zu beseitigen, statt denselben durch Erhitzen zu verflüchtigen.

Nach dem Vertreiben der Schwefelsäure bildet der Rückstand im Tiegel eine verhältnismäßig voluminöse, poröse, mit Furchen und Rissen durchzogene, ziemlich fest zusammengebackene Kruste, die beim Schütteln nur schwer in einzelne Brocken zerfällt und oberflächlich braun gefärbt ist. Nach zahlreichen Erfahrungen, über die bereits früher referiert wurde, hängen die Resultate ganz wesentlich von der Beschaffenheit des in Tetroxyd überzuführenden Oxydationsrückstandes ab. Es ist dort nachgewiesen worden, daß zur Erzielung zuverlässiger Resultate eine möglichst gleichheitliche Verteilung des zu glühenden Produktes angestrebt werden soll. Es ist also auch in diesem Fall unerläßlich, die vorliegende Kruste durch Zerdrücken mit einem Glasstäbchen in ein gleichmäßiges Pulver zu verwandeln und dann erst nach den früheren Angaben (p. 56—59) auf reines Tetroxyd zu verarbeiten.

Bei den nun folgenden Beleganalysen kamen sowohl schwarze wie rote Sulfid-Niederschläge zur Verarbeitung und zwar in der Art, daß bei jedem Versuchspaar einmal schwarzes, das andere mal rotes Sulfid verwendet wurde. Nur bei den Versuchen No. 120 bis 123 mußte davon abgesehen werden, da in diesem Fall überhaupt kein schwarzes Sulfid mehr entsteht*).

---

*) Wie bereits Schieder (l. c. p. 36) nachgewiesen hat, fällt aus einer $\frac{\text{Normal}}{10000}$ Antimon-Lösung (ca. 0.5 mg in 100 ccm) bei Siedetemperatur durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nichts mehr aus. Die Fällung beginnt erst bei 90°; das abgeschiedene Sulfid ist aber nicht schwarz, sondern rot. Abgesehen davon, daß sich bei meinen Versuchen die Ausscheidung bereits bei 93 bis 95° vollzog, kann ich diese Angabe nicht nur bestätigen, sondern derselben noch hinzufügen, daß auch Mengen bis zu ca. 3 mg Sulfid pro 100 ccm Fällungsvolumen sich analog verhalten.

No.	Antimon-metall angewandt	Antimontetroxyd berechnet	Antimontetroxyd gefunden	Differenz in mg	Glühdauer	Farbe des Sulfids
110	0.4000 g	0.5066 g	0.5059 g	— 0.7	10 Mt. Br.; 10 Mt. Gebl.	schw.
111	0.4000 „	0.5066 „	0.5061 „	— 0.5	10 „ „ 10 „ „	rot
112	0.2001 „	0.2534 „	0.2530 „	— 0.4	10 „ „ 5 „ „	schw.
113	0.2001 „	0.2534 „	0.2531 „	— 0.3	10 „ „ 5 „ „	rot
114	0.0403 „	0.0510 „	0.0511 „	+ 0.1	10 „ „ 5 „ „	schw.
115	0.0402 „	0.0509 „	0.0509 „	0	10 „ „ 5 „ „	rot
116	0.0201 „	0.0254 „	0.0254 „	0	10 „ „ 5 „ „	schw.
117	0.0201 „	0.0254 „	0.0254 „	0	10 „ „ 5 „ „	rot
118	0.0041 „	0.0051 „	0.0052 „	+ 0.1	10 „ „ 3 „ „	schw.
119	0.0041 „	0.0051 „	0.0049 „	— 0.2	10 „ „ 3 „ „	rot
120	0.0020 „	0.0025 „	0.0025 „	0	10 „ „ 3 „ „	rot
121	0.0022 „	0.0027 „	0.0026 „	— 0.1	10 „ „ 3 „ „	rot
122	0.0004 „	0.0005 „	0.0005 „	0	15 „ „ 0 „ „	rot
123	0.0005 „	0.0006 „	0.0006 „	0	15 „ „ 0 „ „	rot

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß unter Einhaltung der gegebenen Vorschriften auch auf dem Umwege über das Sulfid durchaus befriedigende Resultate erzielt werden können.

Es erübrigt jetzt nur noch zu untersuchen, ob die von Henz (l. c. p. 25—29) empfohlenen Zuschläge von Quecksilberoxyd beziehungsweise Ammonnitrat tatsächlich die von ihm angegebenen Vorzüge besitzen. Was zunächst das Quecksilberoxyd*) betrifft, so erwartet Henz von dem-

*) Quecksilberoxyd wurde bereits von Bunsen (l. c. p. 4—6) bei Antimon-Bestimmungen verwendet, allerdings in erster Linie zur Oxydation des Antimon-Sulfids als Ersatz für die Salpetersäure.

selben die Oxydation bezw. Beseitigung etwa noch vorhandener Reste organischer Substanz. Er verwendet dasselbe in Form einer Paste, von der er abgemessene Mengen zum Abdampfrückstand fügt. Ich zog es vor, Quecksilberoxyd in Pulverform zu gebrauchen, da kein Grund einzusehen ist, warum eine Paste die Oxydation begünstigen sollte. Das von mir benützte Präparat hatte einen Glührückstand von 0.06%, der bei den Versuchen berücksichtigt wurde. Von dem Quecksilberoxyd wurde bei Verarbeitung größerer Antimon-Mengen 0.5 g, bei geringeren Mengen 0.2—0.3 g verwendet. Nach erfolgter sorgfältiger Mischung mit dem zerkleinerten Oxydationsrückstand wurde zunächst auf dem Teclu-Brenner allmählich bis Anwendung der vollen Flamme erhitzt. Dabei färbte sich der Tiegelinhalt tief rotbraun, dann schwarz, bis das Quecksilberoxyd schließlich verflüchtigt war. Der nunmehr schwach gelblich gefärbte Rückstand wurde hierauf über dem Gebläse, wie früher angegeben, geglüht und zwar so lange, bis er rein weiß war.

Bei Ausführung der folgenden Analysen wählte ich teils den direkten Weg der Überführung des Antimonmetalls in Tetroxyd, teils den Umweg über das Sulfid; bei zwei Versuchen kam auch das von Henz (l. c. p. 26—28) empfohlene Ammonnitrat zur Verwendung (No. 134 u. 135).

a) Direkte Überführung von Antimonmetall in Tetroxyd unter Anwendung von Quecksilberoxyd.

No. 124.

	Glühdauer	Sb_2O_4 n. Abzug v. 0.06% HgO = Rückstand gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen berechneten Wert in mg
Antimonmetall angewandt: 0.4008 g. Antimontetroxyd berechnet: 0.5076 g.	10 Mt. Br.; 10 Mt. Gbl.	**0.5075 g**	— 0.3	— 0.1
	½ Std. Gebläse	0.5072 „	— 0.5	— 0.4
	½ „ „	0.5067 „	— 0.2	— 0.9
	½ „ „	0.5065 „		— 1.1

No. 125.

	Glühdauer	Sb_2O_4 n. Abzug v. 0.06% HgO = Rückstand gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen berechneten Wert in mg
Antimonmetall angewandt: 0.4002 g.	10 Mt. Br.; 10 Mt. Gbl.	**0.5071** g		+ 0.2
			— 0.2	
Antimontetroxyd berechnet: 0.5069 g.	½ Std. Gebläse	0.5069 „		0
	½ „ „	0.5065 „	— 0.4	— 0.4
	½ „ „	0.5062 „	— 0.3	— 0.7

No. 126.

Antimonmetall angewandt: 0.0025 g.	10 Mt. Br.; 3 Mt. Gbl.	**0.0031** g		0
			— 0.2	
Antimontetroxyd berechnet: 0.0031 g.	½ Std. Gebläse	0.0029 „		— 0.2
	½ „ „	0.0026 „	— 0.3	— 0.5

No. 127.

Antimonmetall angewandt: 0.0024 g.	10 Mt. Br.: 3 Mt. Gebl.	**0.0030** g		0
			— 0.3	
Antimontetroxyd berechnet: 0.0030 g.	½ Std. Gebläse	0.0027 „		— 0.3
	½ „ „	0.0023 „	— 0.4	— 0.7

No. 128.

	Glühdauer	Antimontetroxyd gefunden*)	Differenz in mg	Differenz gegen berechneten Wert in mg
Antimonmetall angewandt: 0.0206 g.	10 Mt. Br.; 5 Mt. Gebl.	**0.0260** g		0
			— 0.2	
Antimontetroxyd berechnet: 0.0260 g.	½ Std. Gebläse	0.0258 „		— 0.2
	½ „ „	0.0253 „	— 0.5	— 0.7

No. 129.

Antimonmetall angewandt: 0.0201 g.	10 Mt. Br.; 5 Mt. Gebl.	**0.0253** g		— 0.1
			— 0.4	
Antimontetroxyd berechnet: 0.0254 g.	½ Std. Gebläse	0.0249 „		— 0.5
	½ „ „	0.0241 „	— 0.8	— 1.3

*) Bei den Versuchen No. 128 und 129 kam rückstandfreies aus Quecksilber**nitrat** hergestelltes Quecksilberoxyd zur Verwendung.

b) Überführung von Antimonmetall in Tetroxyd auf dem Umwege über das Sulfid unter Anwendung von Quecksilberoxyd.

No. 130.

	Glühdauer	Sb_2O_4 n. Abzug v. 0.06 % HgO = Rückstand gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen berechneten Wert in mg
Antimonmetall angewandt: 0.4004 g.	10 Mt. Br.; 10 Mt. Gbl.	**0.5067** g		— 0.4
			— 0.1	
	$^1/_2$ Std. Gebläse	0.5066 „		— 0.5
Antimontetroxyd berechnet: 0.5071 g.	$^1/_2$ „ „	0.5063 „	— 0.3	— 0.8
	$^1/_2$ „ „	0.5060 „	— 0.3	— 1.1
	$^1/_2$ „ „	0.5060 „	0	— 1.1

No. 131.

Antimonmetall angewandt: 0.4009 g.	10 Mt. Br.; 10 Mt. Gbl.	**0.5079** g	— 0.6	+ 0.1
	$^1/_2$ Std. Gebläse	0.5073 „		— 0.5
Antimontetroxyd berechnet: 0.5078 g.	$^1/_2$ „ „	0.5069 „	— 0.4	— 0.9
	$^1/_2$ „ „	0.5067 „	— 0.2	— 1.1
	$^1/_2$ „ „	0.5065 „	— 0.2	— 1.3

No. 132.

Antimonmetall angewandt: 0.0007 g.	15 Mt. Brenner	**0.0008** g	— 0.4	0
	$^1/_2$ Std. Gebläse	0.0004 „		— 0.4
Antimontetroxyd berechnet: 0.0008 g.	$^1/_2$ „ „	0.0003 „	— 0.1	— 0.5

No. 133.

Antimonmetall angewandt: 0.0005 g.	15 Mt. Brenner	**0.0006** g	— 0.2	0
	$^1/_2$ Std. Gebläse	0.0004 „		— 0.2
Antimontetroxyd berechnet: 0.0006 g.	$^1/_2$ „ „	0.0002 „	— 0.2	— 0.4

c) Überführung von Antimonmetall in Tetroxyd auf dem Umwege über das Sulfid unter Anwendung von Quecksilberoxyd und Ammonnitrat.

No. 134.

	Glühdauer	Sb_2O_4 n. Abzug v. 0.06 % HgO = Rückstand gefunden	Differenz in mg	Differenz gegen berechneten Wert in mg
Antimonmetall angewandt: 0.2002 g.	10 Mt. Br.; 5 Mt. Gbl.	**0.2535 g**	— 0.5	0
Antimontetroxyd berechnet: 0.2535 g.	½ Std. Gebläse	0.2530 „	0	— 0.5
	½ „ „	0.2530 „		— 0.5

No. 135.

Antimonmetall angewandt: 0.2002 g.	10 Mt. Br.: 5 Mt. Gbl.	**0.2532 g**	— 0.3	— 0.3
Antimontetroxyd berechnet: 0.2535 g.	½ Std. Gebläse	0.2529 „	— 0.1	— 0.6
	½ „ „	0.2528 „		— 0.7

Da es sich bei diesen Versuchen naturgemäß nicht um eine Verbesserung der sehr befriedigenden früher erhaltenen Resultate handeln konnte, sondern vielmehr möglicherweise um Vereinfachung in den Operationen, so erwähne ich hier noch meine Beobachtungen und Erfahrungen, die ich bei Ausführung der eben angegebenen Bestimmungen sammelte.

Der Tiegelinhalt zeigte eine ausgesprochene Neigung während des Glühens eine Kruste zu bilden*). Daraus

*) Eine Ursache hierfür läßt sich nicht leicht angeben; ich dachte daran, daß möglicherweise der Glührücksand des Quecksilberoxyds aus Alkalien bestehen könnte, die beim Glühen schmelzen und ein Zusammenkleben der Tetroxyd-Partikelchen bewirken könnten. Zwei Versuche (p. 66: No. 128 und 129), bei denen durch Erhitzen von Quecksilbernitrat hergestelltes rückstandfreies Quecksilberoxyd zur Verwendung kam und bei denen dieselben Erscheinungen auftraten, sprachen aber gegen die Richtigkeit meiner Vermutung.

folgt, daß der Glührückstand gegenüber den Einwirkungen der hohen Temperatur weniger empfindlich war. Der Nachteil der Krustenbildung, auf den früher wiederholt hingewiesen wurde, kommt hier nicht in Betracht, da der Glührückstand während des Erhitzens bereits rein weiße Farbe annimmt*).

Was nun die Anwendung von Ammonnitrat betrifft, von dem Henz die Verflüchtigung der letzten Reste der Schwefelsäure erwartet, so ist zu bemerken, daß dieser Effekt zweifellos schon durch das Glühen über dem Teclu-Brenner oder mindestens über dem Gebläse erzielt werden kann. Es würde sich also um eine ganz überflüssige Operation handeln. Ich habe trotzdem einige derartige Versuche (p. 68: No. 134 und 135) nach Angaben Henz's ausgeführt und dabei nur das eine beobachtet, daß durch die Behandlung mit Ammonnitrat die schwärzlichen Anflüge, die infolge Verkohlung von Filterfäserchen und Staubpartikelchen beim Abrauchen der Schwefelsäure an der Tiegelwandung hafteten, sich leicht beseitigen ließen. Übrigens kann dies auch ebenso gut durch Erhitzen mit dem Teclu-Brenner bezw. mit dem Gebläse erreicht werden. Wesentliche Vorteile, die mit der Anwendung von Ammonnitrat verbunden sein könnten, habe ich also nicht bemerkt, so daß es ohne Schaden für die Resultate wegbleiben kann. Letztere unterscheiden sich nämlich in nichts von den ohne Anwendung von Ammonnitrat gewonnenen. Bei unvorsichtigem Arbeiten sind übrigens Verluste, die durch das Verspritzen des geschmolzenen Ammonnitrats entstehen könnten, leicht möglich; jedenfalls darf dasselbe, wie auch Henz bereits bemerkt, nur in kleinen Portionen zur Verwendung kommen.

*) Die bei den früheren Versuchen erhaltene Kruste war oberflächlich stets braun gefärbt. Da auch durch andauerndes intensives Erhitzen die höhere Gewichte bedingende Braunfärbung nicht zum Verschwinden zu bringen war, mußte dort der Glührückstand stets zerkleinert werden, was hier unnötig ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die widersprechenden Beurteilungen, die das Bunsen'sche Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Antimons als Tetroxyd in früheren Jahren gefunden hatte, sind zwar in neuerer Zeit durch eine einheitlichere und zwar günstigere Auffassung über den Wert desselben für die analytische Praxis abgelöst worden; immerhin schien das vorliegende experimentelle Material noch nicht auszureichen, um die Methode als eine hinreichend zuverlässige betrachten zu können.

Da es sich bei der mehrfach konstatierten Labilität des Antimontetroxyds beim Erhitzen auf höhere Temperaturen lediglich um einen einfachen Dissoziationsvorgang handelt, so könnte der Fall im Prinzip keinerlei Schwierigkeiten bereiten. Man bräuchte nur die Erhitzung so zu leiten, daß die Dissoziationstemperatur des Antimonpentoxyds überschritten und jene des Antimontetroxyds nicht erreicht wird. Innerhalb dieser Grenzen wird man, je nach der Wahl der Temperatur rascher oder langsamer, stets aber sicher Gewichtskonstanz erzielen und der erhaltene Wert müßte selbstverständlich dem berechneten Antimontetroxyd-Gewicht entsprechen. Was nun die untere Grenze dieses Temperatur-Intervalls betrifft, so beginnt nach Baubigny*) die Zersetzung des Antimonpentoxyds bei der Siedetem-

*) Compt. rend. **124**., 561 (1897).

peratur des Schwefels, schreitet jedoch nur sehr langsam fort. Die Umwandlung in Tetroxyd vollzieht sich jedoch ziemlich rasch bei 750 bis 800 Grad. Nach meinen Versuchen (p. 45 und 47: No. 78 und 81) kann Antimonpentoxyd bei 700° langsam aber vollständig in Tetroxyd übergeführt werden. Als obere Grenze nennt Baubigny ungefähr die Schmelztemperatur des Silbers. Meine Versuche, diese Angabe zu kontrollieren, scheiterten, wie bereits früher bemerkt, an der Unvollkommenheit der mir zur Verfügung stehenden Erhitzungsvorrichtungen. Doch konnte ich feststellen, daß bei 850°, sofern reduzierende Gase abgehalten werden, keine Dissoziation zu befürchten ist*). Jedenfalls läßt sich aber aus dem eben Gesagten ohne weiteres schließen, daß der Abstand der in Betracht kommenden Grenztemperaturen reichlich groß genug ist, um die Ausführbarkeit exakter Antimon-Bestimmungen sicher zu stellen. Man hat nur einen Heraeus'schen elektrischen Widerstandsofen nötig, der das Glühen größerer Porzellantiegel gestattet und durch Vorschaltwiderstände die mit einem Lechatelier-Thermoelement zu messende Temperatur zwischen 800 bis 850 Grad zu halten.

In vielen Fällen wird nun eine derartige Einrichtung nicht zur Verfügung stehen und man wird sich wohl meist mit den in einem analytischen Laboratorium ständig vorhandenen Erhitzungsvorrichtungen bescheiden und auf die messende Kontrolle der Temperaturen verzichten müssen. In diesen Fällen, in denen als Wärmequelle wohl ausschließlich neben dem Bunsen- bezw. Teclu-Brenner ein Wassertrommelgebläse zur Verwendung kommen wird, habe ich durch sorgfältige Untersuchungen über das Verhalten des Antimontetroxyds in der Gebläseflamme diejenigen Bedingungen ermittelt, unter denen man bei Anwendung

*) Die bei Versuch No. 81 zunächst eingetretene kleine Gewichtsabnahme ist wohl sicher auf geringe Spuren reduzierender Gase zurückzuführen.

verschiedener Substanzmengen richtige Werte erhält (Belege: S. 59, No. 96 bis 109). Dabei durfte natürlich nicht übersehen werden, daß in der Praxis in den meisten Fällen nicht Antimonmetall sondern Antimonsulfid quantitativ in Tetroxyd umzuwandeln sein wird. Daß in Zukunft auch dieses Problem vom Analytiker mit Erfolg gelöst werden kann, dafür sprechen die Ergebnisse der Versuche No. 110 bis 123 (S. 64).

Als wesentlichstes Ergebnis meiner Untersuchungen über die Bestimmungen des Antimons als Sulfid (p. 13: No. 1 bis 18) möchte ich hier den Nachweis erwähnen, daß auch das Vortmann-Metzl'sche Verfahren zu Sulfid-Niederschlägen führt, deren Gewicht das berechnete, im Gegensatz zu den Schieder'schen Resultaten, wenn auch unbedeutend überschreitet.

Anhangsweise habe ich noch eine kleine Untersuchung ausgeführt über die Flüchtigkeit salzsaurer Lösungen des dreiwertigen und fünfwertigen Antimons und dabei konstatiert, daß alle Ursache besteht, beim Erhitzen beziehungsweise Konzentrieren von salzsauren Lösungen namentlich des dreiwertigen Antimons auf die sehr beträchtliche Flüchtigkeit desselben Rücksicht zu nehmen.

Anhang.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit dreiwertigen und fünfwertigen Antimons in salzsaurer Lösung.

Gelegentlich der Analyse eines Fahlerzes wurde im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, daß bei der Destillation einer arsen-, antimon-, quecksilberhaltigen Lösung wohl nicht zu vernachlässigende Mengen von Antimon, dagegen wider Erwarten kein Arsen überging. Diese immerhin auffallende Erscheinung veranlaßte mich über die Flüchtigkeit des drei- und fünfwertigen Antimons einige orientierende Versuche anzustellen.

Mit Rücksicht auf einen praktischen Fall, nämlich die Trennung des Antimons und Arsens nach Piloty und Stock*) führte ich die Destillation sowohl mit einer gewöhnlichen Rückfluß-Retorte wie auch mit dem von Piloty und Stock empfohlenen Kolben mit doppelter Gaszuleitung aus.

Gewogene Mengen von Antimonoxyd und metallischen Antimons wurden, ersteres direkt, letzteres nach vorhergegangener Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure, in sechsfach normaler Salzsäure gelöst, sodann mit Säure derselben Konzentration in das mit Marke bei 200, 150, 100,

*) Berl. Ber. **30**., II.. 1649 - 1655 (1897).

50, 25 ccm versehene Destillationsgefäß herübergespült, bis zur Marke 200 mit sechsfach normaler Salzsäure aufgefüllt, sodann destilliert und aus dem Destillat 5 Fraktionen entsprechend den durch die Marken angezeigten Volumina hergestellt. In den einzelnen Fraktionen wurde dann das Antimon als Sulfid gefällt und dies als Tetroxyd bestimmt. Die Destillation wurde so geleitet, daß die Flüssigkeit eben gerade im Sieden (110°) erhalten blieb*).

I. Versuchsreihe.

Destillation der salzsauren Antimon-Lösung ohne Einleiten von Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff.

No.	Wertigkeit	Angewandt	Sb_2O_4 gefunden I (50 ccm) mg	II (50 ccm) mg	III (50 ccm) mg	IV (5 ccm) mg	V (25 ccm) mg †)	Destillationsgefäß
1	Sb^{III}	0.4807 g Sb_2O_3	0.4	0.5	3.3	5.8	48.9	Retorte.
2		0.4803 „ Sb_2O_3	0.3	0 6	1.1	1 2	19.0	Piloty-Kolben.
3	Sb^{V}	0.4002 „ Sb = Met	0.3	0.5	1.9	3.1	30.9	Retorte.
4		0.4043 „ Sb = Met.	0	0	0	0	0 6	Piloty-Kolben.

†) abdestilliert fast bis zur Trockene.

II. Versuchsreihe.

Destillation der salzsauren Antimon-Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff.

No.	Wertigkeit	Angewandt	Sb_2O_4 gefunden I (50 ccm) mg	II (50 ccm) mg	III (50 ccm) mg	IV (25 ccm) mg	V (25 ccm) mg	Destillationsgefäß
5	Sb^{III}	0.4831 g Sb_2O_3	0.7	1.1	5.3	8.9	82.8	Retorte.
6	Sb^{V}	0.4057 „ Sb = Met.	0.4	1.2	2.1	4.2	39.9	

*) Lebhaftes Sieden unter Brodeln wurde vermieden, da durch einen Vorversuch mit sechsfach normal salzsaurer Kupfersulfat-Lösung wenigstens für die Destillation aus der Retorte festgestellt worden war, daß mechanisch Kupfer mit den Dämpfen übergerissen wird, während bei gelindem Sieden im Destillat, obwohl bis zur Trockene destilliert wurde, nicht die geringste Spur von Kupfer in der Vorlage nachgewiesen werden konnte.

III. Versuchsreihe.

Destillation der salzsauren Antimon-Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff.

No.	Wertigkeit	Angewandt	Sb_2O_4 gefunden					Destillationsgefäß
			I (50 ccm) mg	II (50 ccm) mg	III (50 ccm) mg	IV (25 ccm) mg	V (25 ccm) mg	
7	Sb^{III}	0.4803 g Sb_2O_3	0.4	0.8	1.5	1 9	21.6	Piloty-Kolben.
8	Sb^{V}	0.4000 „ Sb = Met.	0.3	0.5	1.2	1.6	8 1	

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Antimon eine überraschend hohe Flüchtigkeit beim Destillieren zeigt, ferner daß das dreiwertige Antimon durchweg beträchtlich flüchtiger ist als das fünfwertige. Ein Vergleich der Versuche No. 5 und 6 mit den Versuchen No. 1 bis 4 zeigt, daß durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die Flüchtigkeit noch bedeutend erhöht wird. Ferner ist aus der Tabelle zu ersehen, daß die Anwendung eines Piloty-Kolbens, wenn es sich um die Verhinderung des Übergehens von Antimon in die Vorlage handelt, im Vergleich zu einer Retorte unter allen Umständen vorzuziehen ist.

Nachdem durch diese Versuche die bisher kaum*) beachtete Flüchtigkeit des Antimons beim Erhitzen salzsaurer Lösungen hinreichend festgestellt worden war, war es von Interesse noch zu ermitteln, ob auch beim einfachen Eindampfen salzsaurer Antimon-Lösungen auf dem Wasserbad merklich Verluste eintreten.

*) In der Literatur findet sich hierüber nur eine kurze Angabe in Rose's Handbuch der analytischen Chemie (II., 289 [1871], 6. Aufl.). Es heißt dort: „Während des Abdampfens der Flüssigkeit verflüchtigt sich zwar bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure kein Antimon als Chlorid; aber zuletzt, wenn der Rückstand anfängt trocken zu werden, entweicht etwas dreifach Chlorantimon. Man vermeidet diesen Verlust an Antimon auch nicht, wenn man gegen das Ende des Abdampfens von Zeit zu Zeit kleine Menge von Salpetersäure hinzufügt".

Versuch No. 9.

0.4774 g Antimonoxyd (= 0.5039 g Antimontetroxyd) wurden in 100 ccm dreifach normaler Salzsäure aufgelöst, diese Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, in der salzsauren Lösung des Abdampfrückstandes das Antimon als Sulfid gefällt und als Tetroxyd bestimmt.

Gefunden wurden:
32.2 mg Antimontetroxyd gegen 503.9 mg;
der Verlust beträgt demnach:
471.7 mg = 93.6 %.

Versuch No. 10.

Angewandt: 0.4006 g Antimonmetall (= 0.5074 g Antimontetroxyd). Das Metall wurde nach vorhergegangener Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure in 100 ccm dreifach normaler Salzsäure gelöst und im übrigen genau so weiter behandelt wie oben.

Aus dem Abdampfrückstand wurden gewonnen:
498.1 mg Antimontetroxyd gegen 507.4 mg;
der Verlust beträgt demnach:
9.3 mg = 1.83 %.

Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich, daß das Konzentrieren und Abdampfen von salzsauren Antimon-Lösungen bei Anwesenheit dreiwertigen Antimons unter allen Umständen zu vermeiden ist und auch bei Gegenwart fünfwertigen Antimons unter Umständen mit sehr merklichen Verlusten verbunden sein kann.

Handelt es sich also um die Konzentrierung von salzsauren Antimon-Lösungen, so wird man in Zukunft, um auf alle Fälle Verluste zu vermeiden, die Einengung durch Destillation in einer Retorte oder in einem Kolben vornehmen. Die ins Destillat übergegangenen Antimon-Mengen lassen sich dann durch Fällung mit Schwefelwasserstoff zurückgewinnen.